



**Universidad Nacional de San Luis**

*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Naturales*

**“Uso de técnicas nucleares y asociadas  
para documentar procesos de  
redistribución de suelo e identificar las  
principales fuentes de sedimentos en una  
cuenca hidrográfica de la Región Central  
de Argentina”**

**Tesis para optar al grado de Doctora en Física**

**Autora** Romina Torres Astorga

**Director** Dr. Hugo Velasco

**Co-director** Dr. Marcos Rizzotto

*A Osvaldo*

*A Abril*

# Agradecimientos

Lo primero que debo decir en estas páginas es que durante la realización de este trabajo han colaborado, me han ayudado o me han apoyado un gran número de personas, probablemente más de las que recuerdo y desde luego más de las que caben en estas líneas de agradecimientos.

El lugar de honor lo ocupan los directores de esta tesis. Mi más sincero agradecimiento para Hugo Velasco, Marcos Rizzotto, Lionel Mabit y Gerd Dercon. Su dedicación y su vocación investigadora han sido un ejemplo para mí durante estos años.

Quiero agradecer a mi familia, Osvaldo y Abril que me han ayudado muchísimo. Ova por atender a mis dudas de cualquier tema. Por ser un gran compañero de vida y de viajes. A Abril por ser una bebida tan bien portada e independiente. Gracias por soportar los contratiempos durante la etapa de escritura de la tesis.

Quiero agradecer también a mis padres Gladys y Federico, por valorar cada pequeño logro que tuve en el aspecto académico y también en lo personal. Por alentarme siempre en la carrera científica que elegí. A mamá por venir a cuidar a Abril.

A mi hermana, por ser también una amiga incondicional con la que he compartido muchas tardes de relax.

A mi familia, toda, porque siempre nos tienen presentes y se preocupan por la familia puntana.

A mis suegros y hermanos políticos por todo el cariño que me brindan.

A mis amigos, los de San Juan y los de acá, por hacer mis vacaciones y fines de semana más divertidos.

A mis amigos de Viena: Amelia, Modou, Raquel, Lina y Salva por hacer que la experiencia STEP haya sido tan feliz e importante en mi vida. A toda la comunidad

del laboratorio de Suelos y de los laboratorios Seibersdorf en general, por ayudarme y hacer que mi entrenamiento haya sido tan enriquecedor para mí.

Al grupo GEA por su disponibilidad para responder mis consultas de biología y agronomía. A los compañeros del laboratorio GEA-IMASL por ayudarme siempre que lo necesité.

A los compañeros de almuerzos del IMASL por alegrarme las jornadas laborales. A nuestras secretarias, Andrea y Juliana, gracias por su colaboración con los engorrosos trámites.

A Jorge Vila, por ser tan buen director y preocuparse por el bienestar de toda la comunidad de IMASL. Por ir a las marchas con nosotros.

A Gise, Yanina, Jimena, Flavia, Diego, Juan Pablo y Gabriel, que me han ayudado bastante en las distintas etapas de mi doctorado.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina por brindarme la beca Doctoral que hizo posible realizar este postgrado.

A la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) por otorgarme la beca sandwich STEP para realizar parte de mi doctorado en Austria.

A la Universidad Nacional de San Luis, en especial a quienes pelean día a día por mantener la Universidad pública y gratuita esforzándose por mejorar el nivel educativo.



# Organización de la tesis

La Tesis Doctoral esta dividida en 7 capítulos. En la *Introducción* se presenta el estado de arte en el campo de erosión de suelos así también como los antecedentes de las técnicas nucleares y asociadas que usaremos. En el capítulo 2, *Determinación de las concentraciones de actividad gamma en muestras ambientales*, se describen los detalles técnicos y principios físicos de la espectrometría gamma, el proceso de calibración del detector gamma y las mediciones de actividad gamma realizadas en la provincia de San Luis. En el capítulo 3, *Aplicación de técnicas nucleares para evaluar el origen, la magnitud y el destino de sedimentos*, se describen los conceptos básicos de las técnicas nucleares empleadas para calcular tasas de redistribución de suelo. En el capítulo 4, *Otras técnicas complementarias*, se resumen las metodologías de las técnicas complementarias utilizadas para la identificación de fuentes de sedimentos. La descripción detallada de la región seleccionada para el estudio se puede encontrar en el capítulo 5, *Región de Estudio: selección, descripción y principales características*. En el capítulo 6, *Resultados* se encuentran todos los resultados encontrados para cada etapa del estudio y el correspondiente análisis del estudio abordado por las distintas técnicas. Las *Conclusiones* se resumen en el capítulo 7.

Se adjuntan en el anexo [A.2](#), las referencias de publicaciones científicas aceptadas y/o enviadas, derivadas de los resultados alcanzados en esta tesis. Se encuentran también las referencias a los artículos publicados en el boletín de suelos de IAEA.

# Abreviaciones

FRN: Fallout RadioNuclides, Radionucleidos de desposito atmosférico

CSSI: Compound-Specific Stable Isotopes, isótopos estables de comuestos específicos

EDXRF: Energy Dispersive X-Ray Flourescence, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

IAEA: International Atomic Energy Agency

Z: número atómico de un elemento. Es igual al numero de protones del núcleo del átomo.

A: número másico de un átomo. Es igual a la suma de protones y neutrones del núcleo del átomo.

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.

CNEA: Comisión Nacional de Energía Atómica.

IRMS: espectrómetro (o espectrometría) de masas de relaciones isotópicas.

PDB: Pee Dee Belemnite (estándar internacional).

FAME: Fatty Acid Methyl Esters (ésteres metílicos de ácidos grasos).

DRIFT-MIR: Espectroscopia de reflectancia difusa con transformada de Fourier en el infrarrojo medio.

PLSR: Partial Least Squares Regression (Regresión de mínimos cuadrados parcial).

MM: Modelo(s) de Mezcla.

# Índice general

<b>Resumen y Organización</b>	<b>I</b>
<b>Abreviaciones</b>	<b>II</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Radiactividad . . . . .	1
1.1.1. Período de semidesintegración radiactiva y vida media . . . . .	6
1.2. Espectrometría Gamma . . . . .	7
1.3. Radiactividad Ambiental: aplicaciones en estudios ambientales . . . . .	8
1.4. Otras técnicas complementarias . . . . .	11
1.5. Motivación . . . . .	14
1.6. Objetivos . . . . .	15
1.6.1. Objetivos Generales . . . . .	15
1.6.2. Objetivos Específicos . . . . .	16
1.7. Fundamentación de las técnicas utilizadas . . . . .	17
1.8. Laboratorios y Proyectos Involucrados . . . . .	18
<b>2. Determinación de las concentraciones de actividad gamma en muestras ambientales</b>	<b>20</b>
2.1. Interacción de la radiación gamma con la materia . . . . .	20
2.2. Espectrometría gamma de alta resolución: interacciones dentro del detector . . . . .	27
2.3. Detectores semiconductores . . . . .	33
2.4. Calibración de un detector de germanio Hiper Puro de rango extendido	37
2.4.1. El detector HPGe del GEA-IMASL . . . . .	40

2.4.2. Elaboración de patrones y mediciones experimentales . . . . .	41
2.4.3. Calibración en energía . . . . .	47
2.4.4. Calibración en eficiencia . . . . .	50
2.5. Concentraciones de actividad de radionucleidos gamma en muestras de suelo: niveles de actividad en suelos de Argentina . . . . .	55
<b>3. Aplicación de técnicas nucleares para evaluar el origen, la magnitud y el destino de sedimentos</b>	<b>58</b>
3.1. Conceptos introductorios: el problema de la erosión. Origen, tipos, relevancia y dificultades de cuantificación . . . . .	58
3.1.1. Erosión en el Centro Oeste argentino: Antecedentes . . . . .	60
3.2. Técnicas basadas en el uso de FRN para aproximar tasas de redistri- bución de suelo . . . . .	63
3.2.1. Radionucleidos de Fallout: $^{137}\text{Cs}$ , $^{210}\text{Pb}_{ex}$ y $^7\text{Be}$ . . . . .	63
3.2.2. Sitio de Referencia para FRN: Propiedades e Importancia . . . . .	72
3.2.3. Sitio de Estudio . . . . .	75
3.2.4. Modelos de conversión . . . . .	76
3.2.5. Modelado del transporte vertical de $^{137}\text{Cs}$ en Suelo . . . . .	79
<b>4. Otras técnicas complementarias</b>	<b>82</b>
4.1. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDXRF) . . . . .	82
4.1.1. La fluorescencia de rayos X . . . . .	83
4.1.2. Preparación de muestra y medición . . . . .	87
4.1.3. Metodología de selección de trazadores: Mezclas Artificiales y Pruebas Estadísticas . . . . .	88
4.2. Análisis de Isótopos Estables de Compuestos específicos (CSSI) . . . . .	92
4.2.1. Preparación de muestra y medición . . . . .	95
4.3. Espectroscopia del Infrarrojo Medio (MIRS) . . . . .	99
4.3.1. Preparación de muestra y medición . . . . .	100
4.4. Plan de Muestreo para EDXRF, CSSI y MIRS . . . . .	102
4.5. Modelos de mezcla para EDXRF y CSSI . . . . .	104
<b>5. Región de Estudio: selección, descripción y principales característi- cas</b>	<b>108</b>

5.1. Motivos de la elección de la Región de Estudio . . . . .	108
5.2. Características principales de Sub-cuenca Estancia Grande . . . . .	109
5.2.1. Geología y Geomorfología . . . . .	109
5.2.2. Clima . . . . .	115
5.2.3. Hidrología . . . . .	120
5.2.4. Suelos: características y vegetación nativa . . . . .	122
5.2.5. Sub cuenca Estancia Grande . . . . .	128
<b>6. Resultados</b>	<b>133</b>
6.1. Espectrometría Gamma: Calibración , Medidas y Aplicaciones . . . . .	133
6.1.1. Calibración en eficiencia del detector de HPGe del GEA-IMASL para medidas en suelos típicos regionales . . . . .	133
6.1.2. Validación de las curvas de calibración . . . . .	137
6.1.3. Incertezas en las Eficiencias . . . . .	138
6.1.4. Potencial uso de $^{137}\text{Cs}$ y $^{210}\text{Pb}_{ex}$ para documentar tasas de redistribución de suelo . . . . .	142
6.2. Adecuación de los modelos de conversión a situaciones particulares originadas en el desarrollo agrícola. Ejemplo de Haití . . . . .	152
6.3. Aplicación de técnicas basadas en el uso de Fluorescencia de rayos X	161
6.3.1. Identificación de huellas geoquímicas elementales: Mezclas ar- tificiales . . . . .	161
6.3.2. Proporciones de sedimentos provenientes de diferentes sectores de la Sub-Cuenca Estancia Grande . . . . .	166
6.4. Aplicación de la Espectroscopia del Medio Infrarrojo . . . . .	171
6.4.1. Modelo predictivo de cuantificación . . . . .	172
6.5. Aplicación de CSSI . . . . .	175
6.5.1. Identificación de huellas isotópicas: Mezcla artificial . . . . .	175
<b>7. Conclusiones Finales</b>	<b>179</b>
<b>A. Anexos</b>	<b>184</b>
A.1. Equilibrio secular . . . . .	184
A.2. Publicaciones científicas aceptadas y enviadas, derivadas de los resul- tados alcanzados en esta tesis . . . . .	186

**Bibliografía****192**

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Radiactividad

Como todos sabemos los núcleos atómicos están compuestos por protones y neutrones, que se mantienen unidos por la denominada fuerza de atracción nuclear. Algunos núcleos tienen una combinación de protones y neutrones que no conducen a una configuración estable, ya que además están presentes en el núcleo fuerzas de repulsión electromagnéticas debido a la carga positiva de los protones. Estos núcleos son inestables. Los núcleos inestables tienden a aproximarse a la configuración estable emitiendo partículas u ondas electromagnéticas, liberando energía. No es extraño que existan muchos isótopos nucleares que son inestables y emitan algún tipo de radiación.

La radiactividad es entonces el término que se emplea para referirse a la emisión de partículas u ondas electromagnéticas provenientes desde los núcleos atómicos como resultado de la inestabilidad nuclear.

Se llama nucleido a cada una de las posibles agrupaciones de nucleones (protones y neutrones) que pueden existir. Casi el 90 % de los 2500 nucleidos conocidos son radiactivos (radionucleidos), por lo que se desintegran y forman otros nucleidos. Los isótopos de los átomos que son inestables se conocen también como radioisótopos. En los radionucleidos suele producirse:

- Fisión espontánea del núcleo
- Decaimiento alfa

- Decaimiento beta
- Decaimiento gamma

**Fisión espontánea:** Es un proceso de decaimiento natural en el cual un núcleo pesado se parte espontáneamente en dos grandes fragmentos. Los productos de la fisión son normalmente otros 2 átomos y algunos neutrones. En la práctica, la fisión espontánea se observa únicamente en átomos en los cuales la masa atómica ( $A$ ) es superior a 230 uma, es decir a partir del torio.

**Desintegración Alfa ( $\alpha$ ):** el elemento radiactivo de número atómico  $Z$ , emite un núcleo de Helio (dos protones y dos neutrones), conocido como partícula  $\alpha$ , el número atómico disminuye en dos unidades y el número másico en cuatro unidades, produciéndose un nuevo elemento situado en el lugar  $Z-2$  de la Tabla Periódica. Las partículas  $\alpha$  son emitidas por átomos de elementos pesados como lo son el uranio y el radio. Por ejemplo, el uranio-238 decaerá en torio-234 luego de emitir una partícula  $\alpha$ . A veces, uno de estos nucleidos hijos (resultantes del decaimiento) también será radiactivo, éste generalmente decae nuevamente por emisión  $\alpha$  o por alguno de los decaimientos que se describen a continuación. Es importante destacar que las partículas  $\alpha$  pueden ser detenidas casi por completo mediante una hoja de papel o por la delgada capa superficial de nuestra piel (epidermis). Sin embargo, si los materiales que emiten radiación  $\alpha$  se incorporan al cuerpo, al respirar, comer o beber, pueden exponer los tejidos internos directamente y, por lo tanto, causar daños biológicos.

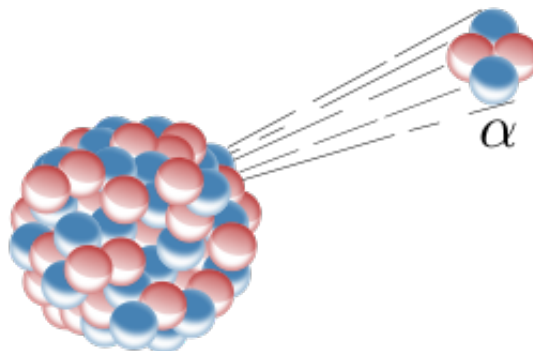


Figura 1.1: Esquema de un decaimiento alfa

**Desintegración Beta ( $\beta$ ):** El núcleo del elemento radiactivo emite un electrón (decaimiento  $\beta+$ ) o un positrón (decaimiento  $\beta-$ ), en consecuencia, su número



atómico ( $Z$ ) aumenta (o disminuye) en una unidad, pero el número másico no se altera. El nuevo elemento producido se encuentra el lugar  $Z + 1$  (o  $Z - 1$ ) de la Tabla Periódica.

La emisión  $\beta^-$  ocurre por la transformación de uno de los neutrones del núcleo en un protón, y la emisión de un electrón y un antineutrino.

La emisión  $\beta^+$  es un proceso similar, pero involucra un protón que se transforma en un neutrón, un positrón y un neutrino.

Las partículas  $\beta$  son más penetrantes que las partículas  $\alpha$  y pueden atravesar 1-2 centímetros de agua. En general, una lámina de aluminio de unos milímetros de espesor detendrá la radiación  $\beta$ .

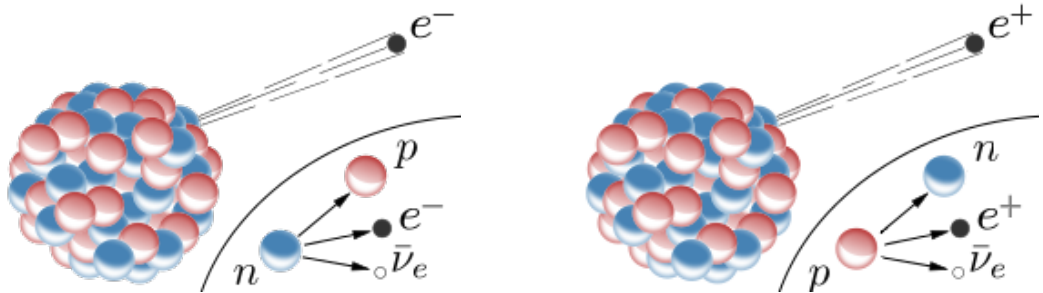


Figura 1.2: Esquema de un decaimiento  $\beta^-$  y  $\beta^+$

**Desintegración Gamma ( $\gamma$ ):** A diferencia de los decaimientos alfa y beta, en este caso no se produce un cambio en el número de nucleones del átomo. Es decir  $Z$ ,  $N$  y  $A$  no se ven afectados. El núcleo del elemento radiactivo que se encuentra en un estado sobre excitado emite un fotón de alta energía y se produce un reajuste de los niveles de energía. En ocasiones los decaimientos gamma son precedidos por un decaimiento  $\beta$ . La radiación  $\gamma$  es radiación electromagnética, como lo son las ondas de radio, microondas y la luz visible. Se encuentra en la zona de radiación de alta energía (longitudes de onda inferiores a  $10^{-11} m$  o frecuencias superiores a  $10^{19} Hz$ ).

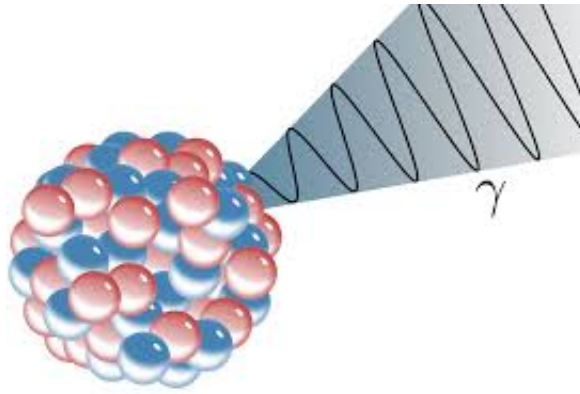


Figura 1.3: Esquema de un decaimiento gamma

Existen también otros mecanismos por los cuales el núcleo excitado puede liberar energía:

**Captura electrónica:** es un proceso mediante el cual un electrón, normalmente de la capa K, se combina con un protón del núcleo y forma un neutrón y un neutrino electrónico. Es un proceso alternativo a la desintegración beta con emisión de positrones. Puede ser incluso el único mecanismo posible cuando la energía disponible para la emisión radiactiva es inferior a 1,022 MeV.

**Emisión de Protones:** es un raro tipo de desintegración radiactiva en la que un protón se expulsa de un núcleo. La emisión de protones puede ocurrir a partir de estados excitados de un núcleo después de una desintegración beta o puede ocurrir desde el estado fundamental de núcleos muy ricos en protones, en cuyo caso el proceso es muy similar al decaimiento alfa. El número de protones cambia, por lo que el átomo resultante tiene un  $Z$  distinto y pertenece ahora a otro elemento. La emisión de protones no se ve en isótopos naturales, los emisores de protones se pueden producir a través de reacciones nucleares provocadas.

**Emisión de Neutrones:** es un mecanismo de descomposición radiactiva en el cual uno o más neutrones son expulsados de un núcleo. Ocurre en los nucleidos ricos en neutrones y también en los estados excitados de otros nucleidos como en la emisión de fotoneutrones y la emisión de neutrones beta-retardada. Como solo se pierde un neutrón por este proceso, la cantidad de protones permanece sin cambios y el átomo no se convierte en un átomo de un elemento diferente, sino en un isótopo diferente del mismo elemento.

Todos los nucleidos pueden ser clasificados según su forma de decaimiento

más probable de experimentar. En la figura 1.4 se puede ver la tabla de todos los nucleidos conocidos, también conocida como diagrama de Segré. En color negro se observan los nucleidos estables (los que aparecen en la tabla periódica de los elementos). Con diferentes colores se han identificado los otros tipos de procesos que experimentan los demás nucleidos. La recta en color negro representa los nucleidos que presentan igual cantidad de protones que de neutrones, después de 50 protones no se conocen nucleidos con igual numero neutrones y protones, esto es debido a que la fuerza de repulsión electrostática entre los protones, en términos relativos, adquiere importancia respecto a la fuerza nuclear, necesitando el núcleo un mayor número de neutrones a efectos de mantener la estabilidad.

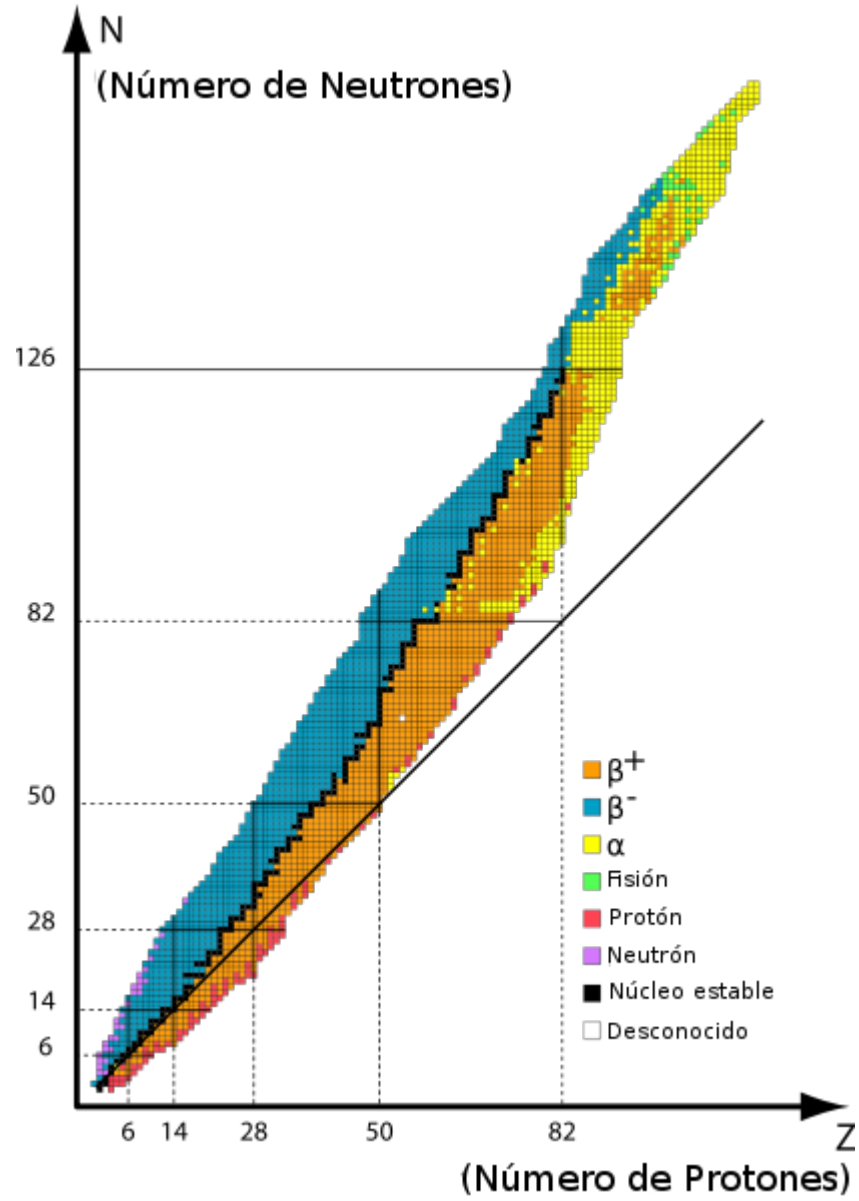


Figura 1.4: Diagrama de Segré o tabla de nucleidos conocidos y sus modos más frecuentes de decaimiento nuclear

### 1.1.1. Período de semidesintegración radiactiva y vida media

El decaimiento radiactivo sigue una función exponencial:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.1)$$

donde:

$N(t)$  es el número de radionucleidos presentes en una muestra al tiempo  $t$ .

$N_0$  es el número de radionucleidos presentes en la misma muestra en el instante inicial.

$\lambda$  es la constante de desintegración radiactiva, es el equivalente a la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo.

Se llama tiempo de vida o tiempo de vida media ( $\tau$ ) de un radioisótopo el tiempo promedio de vida de un átomo radiactivo antes de desintegrarse. La desintegración de partículas es un proceso probabilístico (sigue la ley de Poisson) por lo que esto no significa que un determinado núcleo vaya a tardar exactamente ese tiempo en desintegrarse.  $\tau$  es igual a la inversa de la constante de desintegración radiactiva:

$$\tau = 1/\lambda \quad (1.2)$$

Al tiempo que transcurre hasta que la cantidad de núcleos radiactivos de un isótopo radiactivo se reduzca a la mitad de la cantidad inicial se le conoce como periodo de semidesintegración, o semivida. Al final de cada período de semidesintegración, la radiactividad se reduce a la mitad de la radiactividad inicial. Cada radioisótopo tiene una semivida característica. Se suele identificar con el símbolo  $t_{1/2}$ . El periodo de semidesintegración se aplica solamente a sustancias radiactivas.

Es probable que el término período de semidesintegración  $t_{1/2}$  se confunda con la vida media ( $\tau$ ). Ambos están relacionados por:

$$t_{1/2} = \tau \ln(2) \quad (1.3)$$

que resulta de la definición de periodo de semidesintegración y de utilizar las ecuaciones 1.1 y 1.2.

## 1.2. Espectrometría Gamma

La radiación electromagnética gamma es cuantificada a través del estudio de sus espectros en lo que se denomina *Espectrometría gamma*. La mayoría de las fuentes radiactivas producen radiación gamma. Los fotones gamma son de diversas energías e intensidades. Cuando estos fotones se detectan y analizan con un sistema de espectrometría se puede producir un espectro de energía de radiación gamma.

Un análisis detallado de este espectro se lleva a cabo para determinar la identidad y la cantidad de emisores gamma presentes en una fuente. El espectro gamma es característico de los nucleidos emisores de radiación gamma contenidos en la fuente.

Los rayos gamma son la forma más energética de radiación electromagnética. Esta forma de energía es físicamente igual a todas las demás formas como los rayos X, la luz visible, emisiones en la zona del infrarrojo y las ondas de radio. La diferencia con estas formas es que en general los fotones gamma tienen mayor energía debido a que su frecuencia es mayor. Por causa de esto, la energía de los fotones de rayos gamma se puede identificar sin demasiada dificultad, y un espectrómetro de rayos gamma puede visualizar y medir las energías de los fotones gamma detectados.

Los núcleos radiactivos (radionucleidos) comúnmente emiten rayos gamma en el rango de energía de unos pocos keV a valores cercanos a 10 MeV, que corresponden a los niveles de energía típicos en núcleos con una vida media razonablemente larga. Tales fuentes producen “espectros línea” de rayos gamma (es decir, muchos fotones emitidos a energías discretas).

La energía de los fotones está relacionada con la frecuencia de la onda asociada al mismo mediante la constante de Planck:

$$E = h\nu \quad (1.4)$$

con  $h = 4,135669 \times 10^{-15} \text{ eV}$

La longitud de onda  $\lambda$  y la frecuencia de oscilación  $\nu$  están relacionadas por una constante, la velocidad de la luz en el medio ( $c$  en el vacío):

$$\lambda\nu = c \quad (1.5)$$

### 1.3. Radiactividad Ambiental: aplicaciones en estudios ambientales

La erosión del suelo debida al agua (erosión hídrica) o al viento (erosión eólica) son formas de degradación del suelo y se han convertido en un problema ambiental importante. Se reconoce que no es simplemente un problema agrícola sino que tiene implicaciones para la sociedad en general. Más de tres cuartas partes de la superficie

terrestre afectada por la erosión se encuentra en los países en desarrollo de África, Asia y América Latina (FAO (2018)). América Latina y el Caribe (ALC) tienen las mayores reservas de tierra cultivable del mundo. Según estudios de la FAO alrededor del 47 % del suelo todavía está cubierto de bosques, pero esta cifra está en rápido decrecimiento debido a la expansión de la frontera agrícola. Durante los últimos 50 años (1961 - 2011), la superficie agrícola de la región (ALC) aumentó considerablemente, de 561 a 741 millones de hectáreas, con la mayor expansión en América del Sur: de 441 a 607 millones de hectáreas. La degradación del suelo (física, química y biológica) es evidente en la reducción de la cobertura vegetal, una fertilidad más baja, la contaminación del suelo y del agua y, como resultado de todos estos procesos, las cosechas son más pobres. América Latina y el Caribe representan el 14 % de la degradación global, con un 26 % de tierras afectadas en Mesoamérica, mientras que Sudamérica tiene un 14 %. Las principales causas de la degradación incluyen la erosión hídrica y eólica, la aplicación intensa de agroquímicos y la deforestación. Existen casos más severos dentro de Latino América, cuatro países tienen más del 40 % de su territorio nacional degradado mientras que 14 países presentan un nivel de degradación del territorio nacional de entre 20 % y 40 % FAO (2018). Sirva la figura 1.5 para entender el fenómeno de la erosión hídrica en todo el mundo. Las tasas de erosión varían mucho espacialmente y las prácticas agrícolas intensas son una de las fuerzas impulsoras que pueden acelerar la erosión. El cultivo frecuente de una porción de suelo cambia las propiedades del mismo. Estos cambios pueden ser positivos o negativos para la protección del suelo contra los agentes erosivos. La erosión que va a sufrir una superficie de suelo en particular va a depender del clima, de las características del terreno, las propiedades del suelo y de la cubierta vegetal que posea. Las preocupaciones actuales sobre los efectos adversos tanto in situ como fuera de sitio asociados con la pérdida acelerada de suelo generan una necesidad urgente de obtener datos cuantitativos confiables sobre el alcance y las tasas reales de erosión del suelo en todo el mundo [referencias]. Métodos rápidos y confiables son necesarios para documentar la erosión y la degradación del suelo dentro de las áreas agrícolas. Proporcionar esta información a los agricultores y a los gobiernos locales contribuye a la adopción de mejores prácticas de manejo del suelo y del agua. La búsqueda de técnicas alternativas de evaluación de la erosión del suelo

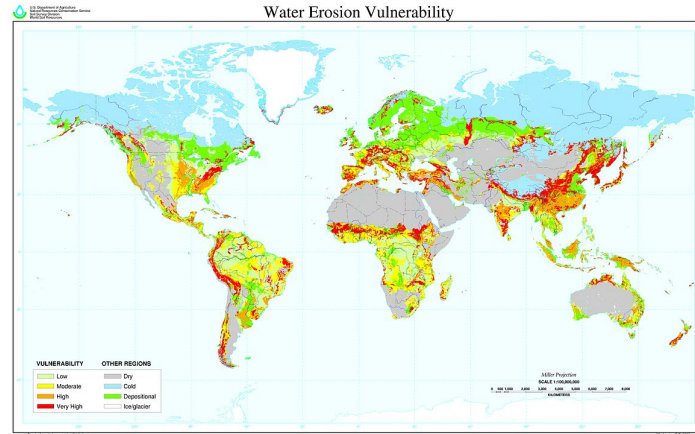


Figura 1.5: Mapa global que ilustra la vulnerabilidad a la erosión hídrica. USDA-NRCS, Soil Science Division, World Soil Resources, Washington D.C., 1998

para complementar los métodos existentes y satisfacer nuevos requisitos ha dirigido la atención a un grupo particular de radionucleidos ambientales, llamados radionucleidos de precipitación (o de depósito)(FRN por Fallout RadioNuclides). Estos trazadores radioisotópicos que pueden ser naturales o antropogénicos, representan herramientas efectivas y valiosas para la evaluación de la erosión y la deposición de suelo y sedimentos a varias escalas temporales y espaciales. El uso de FRN puede complementar y en algunos casos incluso sustituir mediciones convencionales para evaluar los procesos de erosión y sedimentación, que son provechosas para luego desarrollar y mejorar el manejo de la tierra y las medidas de conservación del suelo. Entre los más utilizados encontramos el  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  y  $^7\text{Be}$ . El  $^{137}\text{Cs}$  es de origen antropogénico, producto de ensayos nucleares llevados a cabo en la atmósfera sobre el océano Pacífico durante un periodo comprendido entre 1953 y 1983 aproximadamente, también fue liberado por accidentes en centrales nucleares y en fugas de instrumentales con tecnología nuclear. Los otros dos trazadores son de origen natural. El  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  una componente del radionucleido  $^{210}\text{Pb}$  no generada en la matriz de suelo, sino debida al deposito atmosférico de este radionucleido. El  $^{210}\text{Pb}$  es un producto de la cadena de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  (que se encuentra en las rocas del suelo), un producto de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  es el  $^{222}\text{Rn}$  que puede abandonar la matriz de suelo en forma de gas. Una vez liberado en la atmósfera sigue su cadena de decaimiento hasta decaer en  $^{210}\text{Pb}$ , esta parte es conocida como la porción no soportada o en exceso ( $_{ex}$ ) de  $^{210}\text{Pb}$  y la debida a la cantidad de  $^{226}\text{Ra}$  presente en el



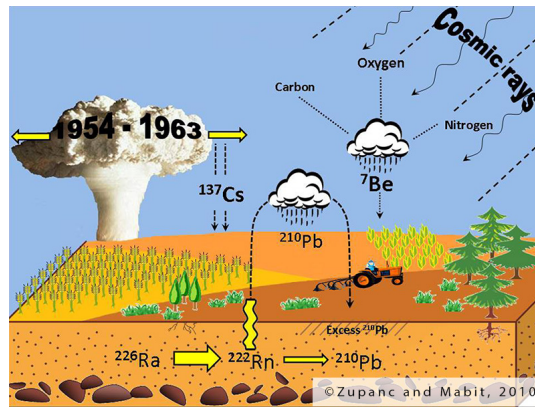


Figura 1.6: Diagrama que resume el origen de los radionucleidos más utilizados en las técnicas de FRN

suelo es la porción soportada. Por ello se considera al  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  de origen geogénico ya que es producto de la cadena de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  presente en material geológico del suelo. El  $^7\text{Be}$  es de origen cosmogénico ya que surge de la espalación del oxígeno y nitrógeno presentes en la estratosfera y troposfera. El capítulo 3 de esta tesis detalla las propiedades de estos marcadores como así también los alcances de la aplicación de cada uno de ellos a la determinación de tasas de erosión y sedimentación.

## 1.4. Otras técnicas complementarias

Para idear políticas ambientales acordes al problema de transporte de sedimentos y poder de esta forma diseñar e implementar estrategias de control para reducir los problemas ocasionados por el movimiento de sedimentos, es necesario determinar tanto la naturaleza como el origen de las mayores fuentes de sedimentos en la zona analizada. Este problema afecta principalmente a los reservorios de agua ya que la gran cantidad de sedimentos que arriban al embalse en cuestión provocan la colmatación del mismo. Las técnicas de rastreo de sedimentos (más conocidas como técnicas de fingerprinting) tienen la potencialidad para proveer información sobre los orígenes o las fuentes de donde provienen los sedimentos [Collins et al. \(1998\)](#). Existen además una gran variedad de métodos para el seguimiento del transporte de sedimentos y la identificación de las fuentes de erosión.

Entre las técnicas fingerprinting más utilizadas se destacan aquellas que utilizan *a- Elementos geoquímicos*

Las propiedades físicas y químicas del suelo y los sedimentos pueden usarse como huellas dactilares (fingerprints) para inferir su clasificación o marcar su procedencia. Las diferencias en la composición y la concentración elemental química contienen información importante para la discriminación de muestras [Olley and Caitcheon \(2000\)](#); [Hardy et al. \(2010\)](#). Mediante la identificación de elementos químicos en suelo, cuyas concentraciones diferenciadas para cada una de las zonas de la región de estudio permite aproximar la proporción de suelo erosionado proveniente de las mismas. Existen antecedentes bibliográficos importantes en la utilización de esta técnica en cuencas hidrográficas: [Blake et al. \(2012\)](#); [Smith and Blake \(2014\)](#).

Utilizando Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDXRF en inglés) es posible obtener información del contenido de elementos químicos en la muestra de suelo con alta precisión. Esta técnica se basa en el reconocimiento de la emisión de rayos X secundarios (o fluorescentes), característicos de un elemento que ha sido excitado al ser bombardeado con rayos X. Cada elemento posee orbitales electrónicos de energías características. Al removerse un electrón de una capa interior por un fotón energético proveniente de una fuente primaria de radiación, un electrón de una capa exterior se desplaza y ocupa el hueco que se había formado. Existe una cantidad finita de variantes de esta transición.

El uso de técnicas analíticas, como la EDXRF, combinada con técnicas estadísticas de selección de características, puede ofrecer la herramienta adecuada para obtener un modelo factible que permita identificar las fuentes y las contribuciones relativas de los sedimentos que son erosionados y luego transportados por el cauce de agua. La fluorescencia de rayos X proporciona una técnica libre de reactivos y no destructiva para la estimación del contenido mineral con un pre-tratamiento de muestra sencillo, evitando el uso de reactivos químicos. Además, EDXRF presenta la posibilidad de hacer un análisis rápido por muestra y de relativamente bajo costo.

#### *b- Análisis de isótopos estables específicos de compuestos orgánicos*

En esta tesis, para la identificación de fuentes sedimentarias se utilizó, conjuntamente con la técnica de EDXRF, el análisis de los isótopos estables de componentes específicas (CSSI) del suelo. Esta técnica analítica se basa en la determinación de las relaciones isotópicas del  $^{13}\text{C}$  al  $^{12}\text{C}$  para determinados ácidos grasos de origen vegetal presentes en las muestras de suelo y sedimentos. La variación en estas rela-

ciones isotópicas va a estar determinada por la flora y la fauna que habiten en el lugar. Éstas (incluida la microbiológica), en un hábitat particular, producen cantidades sustanciales de compuestos orgánicos que pueden estabilizarse hasta cierto punto en el suelo. En consecuencia, algunos de estos compuestos orgánicos pueden utilizarse como biomarcadores para comprobar e identificar la presencia de plantas y animales en un hábitat particular [Liang et al. \(2008\)](#). Un grupo de compuestos orgánicos que se usan frecuentemente como biomarcadores son los ácidos grasos de cadena lineal (FA), especialmente aquellos con una longitud de cadena de carbono de 14 a 32. El análisis de un éster metílico de ácido graso (FAME) de un suelo puede proporcionar una “huella digital” característica de ese suelo, basado en un perfil de concentraciones de los FA presentes. En lugares de sedimentación, estas concentraciones características pueden entonces compararse con una biblioteca de perfiles similares de suelos, de lugares geográficos conocidos, para identificar las fuentes o el origen del sedimento transportado [Ibekwe and Kennedy \(1999\)](#); [Kennedy \(1998\)](#). Frecuentemente se utilizan isótopos estables como marcadores biológicos para responder preguntas de carácter ecológico [West et al. \(2006\)](#). Un avance en la técnica del perfil FAME es determinar la firma isotópica estable de los átomos de carbono en cada compuesto, es decir, el valor del isótopo estable específico del compuesto (CSSI) de cada ácido graso. Los valores CSSI de los compuestos orgánicos presentes en los suelos son incluso más representativos, tanto para especies como para hábitats, que otros biomarcadores [Chikaraishi and Naraoka \(2003\)](#). Una propiedad central, que refuerza su eficiencia como biomarcador, es que una vez formado el compuesto orgánico individual los valores CSSI del mismo permanecen inalterados para periodos temporales extensos [Boyd et al. \(2006\)](#), transformándose este análisis en una valiosa herramienta en múltiples campos de investigación. Por ejemplo, Los análisis CSSI se han utilizado para diferenciar entre fuentes terrestres y acuáticas de sedimentos, [Tolosa et al. \(2004\)](#); [Wang et al. \(2008\)](#) y para estimar la contribución de las plantas C4 / C3 a la materia orgánica en los sedimentos [Bull et al. \(1999\)](#); [Chikaraishi and Naraoka \(2005\)](#). Adicionalmente los conceptos asociados con el análisis CSSI de los compuestos FAME del suelo se utilizaron exitosamente para identificar fuentes de erosión del suelo [Gibbs \(2008\)](#). En síntesis, esta técnica se basa en los siguientes conceptos: 1) los valores CSSI permanecen inalterados desde que

los compuestos orgánicos se unen a las partículas del suelo, permaneciendo en esta condición por cientos de años; 2) los valores de CSSI son característicos de la flora y fauna específicas que se desarrollan en ese suelo; 3) el uso productivo del suelo establece y/o condiciona el tipo de vegetación y de animales que en el mismo se desarrollan. Por lo que la huella isotópica es representativa de este uso. Conceptualmente, los valores de CSSI de las capas de suelo erosionadas contienen las firmas isotópicas de los suelos transportados que contribuyen, en proporción a determinar, en las mezclas sedimentadas que se transportan a lo largo de los cauces de agua que integran la cuenca en estudio (sedimentos del cauce). Conociendo los valores CSSI de los diferentes tipos de suelo y de usos en la cuenca en estudio (biblioteca de valores CSSI), la utilización de modelos de mezcla (mixing models) constituye una herramienta eficaz para estimar las proporciones con que cada uno de estos suelos (muestras fuentes) contribuye en la conformación de la mezcla sedimentaria (muestras mezclas) depositada a lo largo del cauce asociado. Este análisis de CSSI de los ácidos grasos que se encuentran en el suelo (provenientes del exudado de las raíces de las plantas y de todo material orgánico que entre en contacto con el suelo) constituye una técnica muy reciente, que ha sido exitosamente utilizada para encontrar las proporciones de las fuentes de sedimentos presentes en las muestras de cauce/lagos [Alewell et al. \(2016\)](#); [Blake et al. \(2012\)](#); [Gibbs \(2008\)](#) e identificar los usos del suelo que mayoritariamente contribuyen al aporte de sedimentos.

## 1.5. Motivación

La tensión creada entre el rápido avance de la frontera agropecuaria y los problemas ambientales que esto conlleva demanda datos certeros para cuantificar los posibles cambios que ha sufrido el paisaje. Esto nos motiva a investigar el impacto de la erosión ligada a la creciente producción agropecuaria en una cuenca importante de la región serrana de la provincia de San Luis. Entonces, la pregunta científica que nos planeamos al comienzo de esta investigación es: *¿Cuál o cuáles son las mayores fuentes de sedimentos que contaminan los cursos de agua de una cuenca de particular importancia para la provincia de San Luis?* Por otro lado también nos interesa saber si *¿es posible cuantificar la erosión del suelo aplicando una técnica*

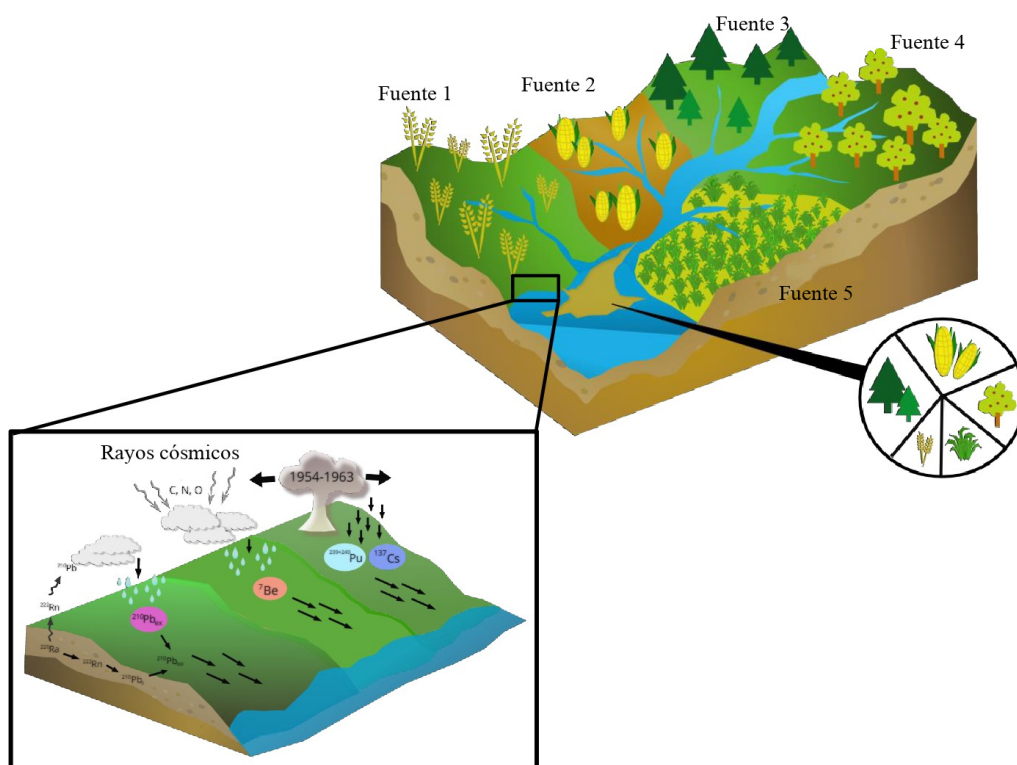


Figura 1.7: Esquema general que muestra como se complementan técnicas de fingerprinting y técnicas FRN.

*nuclear?* Para, de esta forma, llegar a comprender el estado general del suelo en la cuenca agropecuaria estudiada.

## 1.6. Objetivos

### 1.6.1. Objetivos Generales

En el marco de la investigación doctoral me propongo contribuir a ampliar las capacidades del sistema de medición de radioisótopos ambientales gamma-emisores en el Laboratorio GEA-IMASL. Es de gran importancia para investigaciones futuras contar con un laboratorio preparado para la cuantificación de un gran número de radionucleidos. Ampliar las capacidades del laboratorio es condición necesaria para poder avanzar en el conocimiento general acerca de la circulación y acumulación de los radionucleidos en el ambiente.

Explorar el uso de técnicas innovadoras (nucleares y asociadas) para describir el desplazamiento sedimentario y la identificación de fuentes de sedimentos en una

cuenca (con variedad de actividades agropecuarias), resulta interesante tanto desde el punto de vista científico como práctico. Esta tarea contribuye también al desarrollo de la novedosa técnica de CSSI (Compound Specific Stable Isotopes). A partir de los avances logrados se busca poder finalmente extraer conclusiones sobre el impacto que diferentes actividades productivas generan sobre el estado de conservación del suelo y el agua en la región.

Para alcanzar estas metas se plantean los siguiente objetivos específicos.

### 1.6.2. Objetivos Específicos

En primer lugar buscaremos mejorar la calibración en eficiencias de un detector de GeHP para cuantificar las concentraciones de actividad de radionucleidos gamma, principalmente de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  y  $^7\text{Be}$ , en muestras ambientales tales como suelos, sedimentos y agua. Esta tarea implica la elaboración de patrones de calibración, la confección de las curvas de calibración, la evaluación de errores de medida y validación de la calibración utilizando materiales de referencia.

Para el uso de técnicas nucleares en el estudio de las tasas de redistribución de suelos es necesario empezar por conocer la distribución espacial de la concentración de actividad de los radionucleidos gamma-emisores de interés (principalmente  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ ) en los suelos de la región de estudio. De ser posible es importante describir el transporte vertical en suelo de radionucleidos ambientales.

Posteriormente se busca evaluar si es posible determinar tasas de erosión/sedimentación, aplicando las técnicas basadas en el uso de radionucleidos ambientales ( $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ ), en un sitio dentro de la cuenca de estudio. En función de los resultados de las mediciones se seleccionan y/o se adecuan modelos de conversión que permitan relacionar las diferencias en inventarios de radionúclidos ambientales con pérdida o acumulación de suelo.

Respecto de la aplicación de las técnicas complementarias, se prevé explorar el uso de las siguientes técnicas de fingerprinting: CSSI (Compound Specific Stable Isotopes) y EDXRF (Energy Dispersive X Ray Fluorescence) para identificar las principales fuentes de sedimentos en la cuenca de estudio. Además utilizando los espectros del infrarrojo medio MIRS (Mid Infrared Spectroscopy) de las muestras colectadas se busca investigar si es posible elaborar modelos predictivos precisos

del contenido elemental de sedimentos, para contar en el futuro con una técnica alternativa de cuantificación de los elementos marcadores de fuentes de sedimentos.

Por último se prevé determinar las proporciones de las principales fuentes sedimentarias en muestras mezclas colectadas en las zonas de depósito de la cuenca hidrográfica explorada a través de la selección y adaptación de Modelos de Mezcla (Mixing models).

## 1.7. Fundamentación de las técnicas utilizadas

El estudio de la cuantificación de los procesos de erosión/sedimentación en la zona de estudio se realiza aplicando modelos de conversión de los inventarios de los FRN  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ . Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 (sección 3.2). Las técnicas nucleares ha probado ser altamente eficaces para el estudio de tasas de redistribución de suelo (Wallbrink and Murray (1996b); Zapata (2002, 2003)). Las mediciones de las concentraciones de estos radionucleidos fueron realizadas por espectrometría gamma en el detector de germanio hiperpuro del Laboratorio de GEA-IMASL (ver características en 2.4).

Para estudiar el aporte de sedimentos de diferentes fuente de sedimentos en el cauce del Río El Durazno (principal cauce de la sub cuenca estudiada), las técnicas descritas en el capítulo 4 fueron utilizadas. El principal motivo para esta elección fue, en el caso de EDXRF, además del potencial que muestran tener las concentraciones geoelementales para identificar sedimentos (Blake et al. (2012); Smith and Blake (2014)), la posibilidad de realizar la preparación de muestras y análisis de las muestras durante el periodo de entrenamiento de la beca STEP (Sandwich Training Educational Programme).

En el caso de la aplicación de la novedosa técnica de fingerprint con CSSI, fue explorado su uso con el fin de probar su capacidad de discriminación en suelos de una región semiárida, como lo es la cuenca estudiada. Al ser una técnica tan reciente existe en la comunidad científica gran interés por perfeccionar el uso de esta metodología.

El reemplazo de los análisis utilizando técnicas más complejas y costosas como EDXRF por otras más sencillas como la espectroscopía en el infrarrojo medio sigue

siendo motivo de numerosas investigaciones, lo cual nos motivó a explorar el uso conjunto de estas técnicas para generar modelos predictivos.

## 1.8. Laboratorios y Proyectos Involucrados

Las mediciones de las concentraciones elementales fueron realizadas por espectrometría de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) en el Laboratorio de Ciencias Nucleares e Instrumentación (Laboratorios de IAEA, Seibersdorf, Austria), utilizando dos espectrómetros de EDXRF completamente controlado por software: el SPECTRO X-LAB 2000, que utiliza cinco blancos secundarios y el espectrómetro EPSILON 5, que utiliza 10 blancos secundarios. Estos análisis fueron posibles en el marco del proyecto *INT/0/089* de la beca STEP (Sandwich Training Educational Programme) que se me fue otorgada en 2015 por ICTP/IAEA. De la misma fue director el Dr. Gerd Dercon y co-director el Dr. Lionel Mabit. El entrenamiento y los análisis se realizaron en los laboratorios de IAEA en Seibersdorf, Austria.

La preparación de las muestras (obtención de los extractos) para los análisis de CSSI fue realizada en el Laboratorio de Radioecología y Alteraciones Ambientales (LARA) de la Universidad Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil. El análisis de los extractos por CSSI fue realizado en la Instalación de Isótopos Estables del campus Davis de la Universidad de California (UC Davis), utilizando cromatografía en fase gaseosa/ combustión/ espectrometría de masas con relación isotópica (GC/C/IRMS).

Los análisis DRIFT-MIRS se llevaron a cabo en el Laboratorio de Investigación del Dpto. Química Aplicada de la Universidad Central de Venezuela. Los espectros se obtuvieron en un equipo Nicolet Si10 DRIFT-MIRS.

Tanto los análisis de CSSI como DRIFT-MIRS fueron financiados por el proyecto *Regional Project RLA5064: "Strengthening Soil and Water Conservation Strategies at the Landscape Level by Using Innovative Radio and Stable Isotope and Related Techniques"* de IAEA, del cual el Grupo de Estudios Ambientales -IMASL- formaba parte. 2014-2016.

Otros proyectos involucrados:



*PROICO 03-0516 UNSL*. Uso integrado de técnicas isotópicas para estudiar problemas ambientales críticos en la región Central de Argentina. 2016-2019.

*PIP 112 201501 00334 - Conicet*. Uso de técnicas isotópicas para investigar procesos ambientales críticos en el Sistema Suelo. 2017-2020

*PUE-IMASL- Conicet*. Conflicto producción-ambiente en territorios semiáridos: Uso de grandes volúmenes de datos para su análisis y gestión. 2016-2020.

*ARCAL RLA 5076- OIEA* Strengthening Surveillance Systems and Monitoring Programmes of Hydraulic Facilities Using Nuclear Techniques to Assess Sedimentation Impacts as Environmental and Social Risks. 2018-2020

*Proyecto UNSL7843*. Secretaría de Políticas Universitarias. Argentina. Desarrollo y Ambiente en el Centro Semiárido Argentino: Aportes para un Desarrollo Sustentable. 2018-2019.

*NEWTON-PICARTE FUND* - Research Council. United Kingdom. Making soil erosion understandable and governable at the river basin scale for food, water and hydropower sustainability in Latin America. 2018-2020

## Capítulo 2

# Determinación de las concentraciones de actividad gamma en muestras ambientales

### 2.1. Interacción de la radiación gamma con la materia

En esta sección se discutirán los mecanismos de interacción de la radiación gamma con la materia. Esto nos introduce en la interpretación de características que se observan en el espectro gamma debido a las interacciones dentro del detector en sí mismo y dentro de la cámara donde está contenido el detector. La detección instrumental de cualquier partícula de radiación depende de la producción de partículas secundarias cargadas que pueden ser colectadas en conjunto para producir una señal eléctrica. Las partículas cargadas (como las partículas alfa o beta) producen una señal dentro del detector por ionización y excitación del material del detector directamente. Como las partículas gamma, carentes de propiedades eléctricas, no están cargadas no pueden hacer lo mismo. La detección de rayos gamma depende de las interacciones de estos con la materia a la que transfieren la energía a electrones propios del material del detector. Es de esperar que el grado de interacción de la radiación con la materia dependa de la energía de la radiación. Una forma de medir este grado de interacción entre la radiación y la materia es analizar

los coeficientes de atenuación que sufre la radiación. En la figura 2.1 se puede ver la forma que toma la función de los coeficientes de atenuación versus la energía de la radiación gamma para diferentes materiales. Las características más llamativas de estas funciones son los picos (o saltos) que se observan en las bajas energías y el suave aumento en el coeficiente que aparece para energías altas. Se observa que el coeficiente de atenuación depende también del tamaño del átomo con el que interactúan los fotones. Estas características pueden ser explicadas analizando cada uno de los procesos mediante los cuales la radiación interactúa con la materia [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#). Cuando los rayos gamma (y los rayos X) entran en contacto con la materia pueden interaccionar con los átomos de la misma de diferentes maneras. Existen tres interacciones principales: absorción fotoeléctrica, dispersión Compton y producción de pares. En todas estas interacciones se generan electrones libres y como estos electrones son desacelerados en su trayectoria a través de la materia, crean pares electrón-ion o electrón-hueco. En muchos detectores de fotones se utiliza este hecho para detectar el paso de un fotón o para determinar su energía midiendo la cantidad de carga producida en el material.

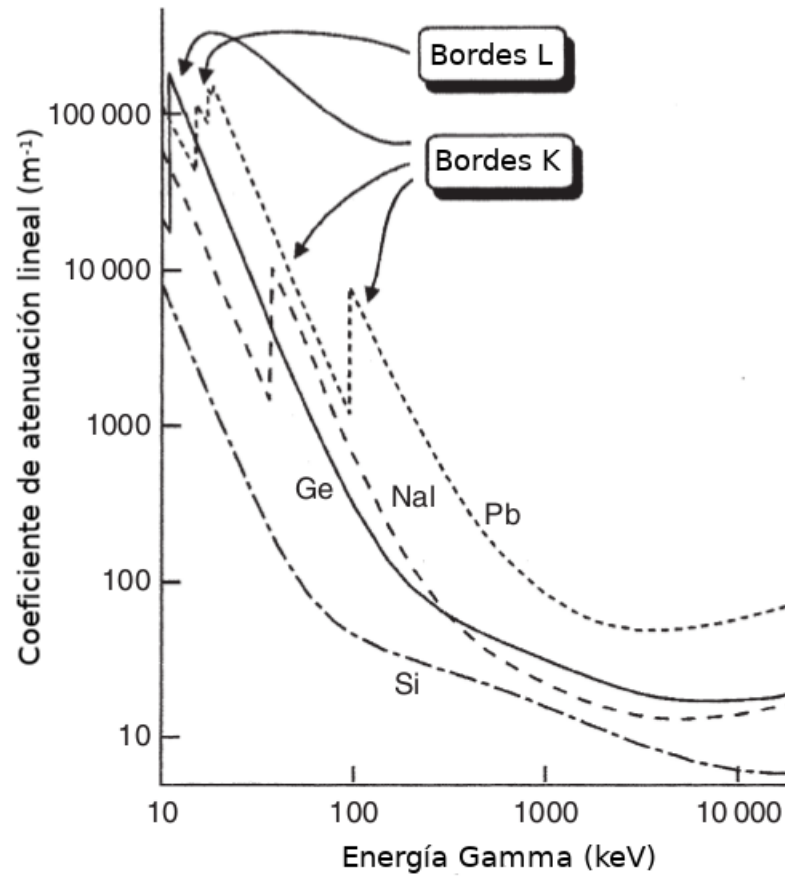


Figura 2.1: Coeficientes de atenuación en distintos materiales como función de la energía de los rayos gamma. El efecto fotoeléctrico es el fenómeno que hace que aparezcan saltos en el coeficiente de atenuación de la radiación (Borde K y L), ya que cuando la energía es apenas inferior a un borde de absorción, los fotones incidentes no son capaces de provocar ionizaciones en esa capa electrónica (K, L o M), mientras que al tener un valor levemente superior a ese borde la probabilidad de interactuar es repentinamente mayor. La energía a la cual se producen estos saltos depende del material. Gráfica adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

### Absorción Fotoeléctrica

Este fenómeno es debido a la interacción de los fotones gamma con uno de los electrones de un átomo del material. El electrón es expulsado de su capa con una determinada energía cinética que está dada por:

$$E_e = E_\gamma - E_b \quad (2.1)$$

donde  $E_\gamma$  es la energía del rayo gamma y  $E_b$  es la energía de enlace del electrón en la capa atómica antes de ser expulsado. A menos que este proceso suceda en el

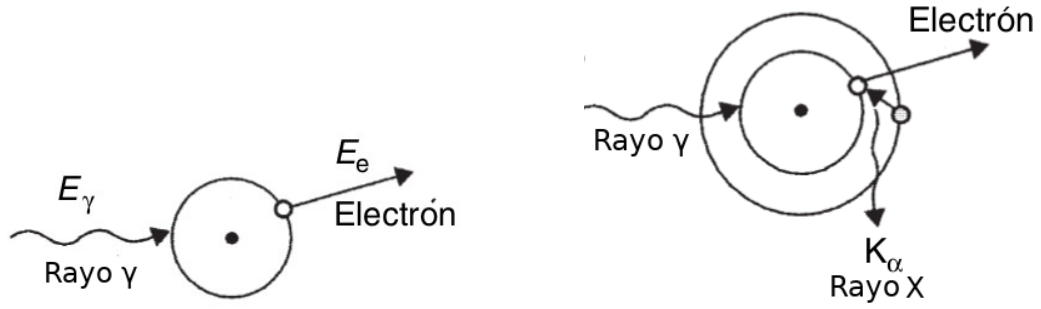


Figura 2.2: Mecanismo de absorción fotoeléctrica y emisión de rayo X fluorescente  $K_{\alpha}$  (característico de las transiciones desde los niveles  $n=2$  hasta  $n=1$ ). Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

vacío, el electrón expulsado será desacelerado interactuando con los átomos vecinos y su energía será entonces absorbida dentro del material. El átomo, que luego de la interacción con el rayo gamma quedó en un estado excitado, recupera su estado de equilibrio con la emisión de uno o más rayos X o de electrones Auger <sup>1</sup>. En la mayoría de los casos la energía de estos rayos X y los electrones Auger serán también reabsorbidos por la materia cercana. Por lo tanto el resultado final es la transferencia total de energía del fotón gamma a la materia cercana a la zona de interacción. La probabilidad de que un fotón experimente una absorción fotoeléctrica puede ser expresada en terminos de la sección transversal  $\tau$ . Esta magnitud mide el grado de absorción y atenuación y depende del número atómico  $Z$  del material con el que interacciona el fotón y de la energía del fotón gamma  $E$ , siguiendo la forma:

$$\tau \propto Z^n / E_{\gamma}^m \quad (2.2)$$

Donde  $n$  y  $m$  están en el rango entre 3 y 5 dependiendo de la energía. El coeficiente de atenuación fotoeléctrica  $\mu_{PE}$  se deriva de la función de la sección transversal, de la siguiente manera:

$$\mu_{PE} = \tau \cdot \rho \cdot N_A / A \quad (2.3)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del material absorbente,  $A$  es el número másico promedio y  $N_A$  el número de Avogadro.

<sup>1</sup>El efecto Auger es un fenómeno físico en el que el llenado de una vacante de una capa interior de un átomo está acompañada por la emisión de un electrón del mismo átomo.

## Dispersión Compton

Es la interacción directa de una rayo gamma con un electrón, en la cual se le transfiere parte de la energía gamma al electrón. La energía impartida al electrón está dada por:

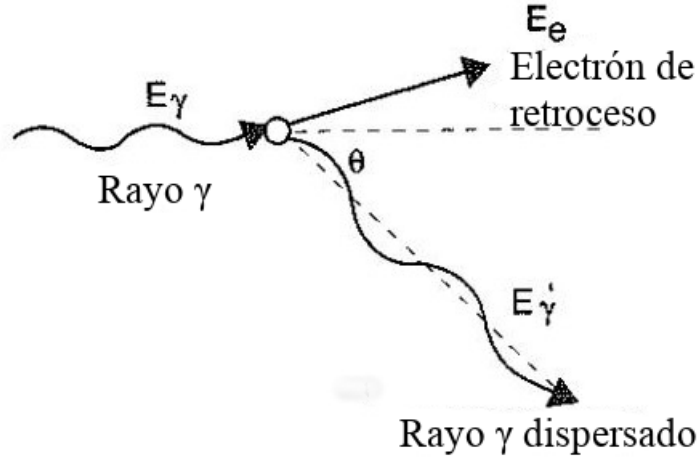


Figura 2.3: Esquema del proceso de dispersión Compton. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma \quad (2.4)$$

o

$$E_e = E_\gamma \left\{ 1 - \frac{1}{1 + E_\gamma [1 - \cos\theta] / m_0 c^2} \right\} \quad (2.5)$$

Donde  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del rayo gamma dispersado y la dirección de movimiento que adquiere el electrón de retroceso. Vemos que cuando  $\theta$  vale 0, la dispersión del rayo gamma es directamente hacia adelante desde el punto de interacción y la  $E_e$  es 0. Por el contrario el sentido del rayo gamma dispersado es opuesto al del electrón, es decir, cuando  $\theta$  vale  $180^\circ$ , la energía del electrón es la máxima posible siguiendo la ecuación 2.5. En la gráfica de la figura 2.4 podemos observar el comportamiento de esta función de energía transferida al material del cual está compuesto el detector. Analizado esta gráfica podemos concluir que menos del 100 % de la energía gamma es absorbida por el detector. En la mayoría de los eventos el electrón interactuante está ligado a un átomo, por lo que la energía con la que queda el electrón después de la interacción es ligeramente menor debido a que usa parte de la energía recibida en desligarse del átomo. Esta energía sólo representa

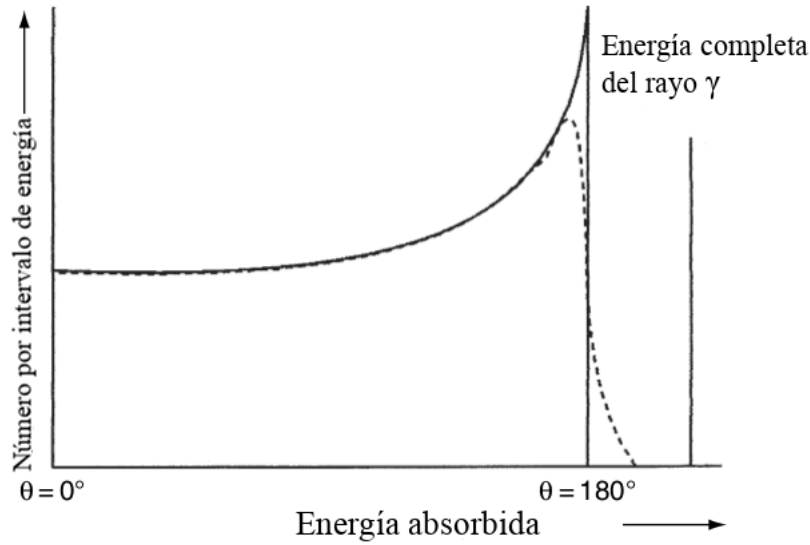


Figura 2.4: Energía transferida al material absorbente por dispersión Compton en función del ángulo de dispersión. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

una pequeña porción del total, ya que son en general unos pocos eV, comparado con la energía de los rayos gamma que están en las decenas y centenas de keV. Por este motivo el pico de la gráfica en una situación real sería mas bien redondeado (marcado con línea de puntos).

La probabilidad de que un fotón experimente una absorción por dispersión Compton, expresada a través de la sección transversal  $\tau$  depende de la energía del fotón gamma:

$$\tau \propto f(E_\gamma) \quad (2.6)$$

En forma similar a la absorción fotoeléctrica, podemos calcular el coeficiente de atenuación por dispersión Compton utilizando la expresión de la sección transversal:

$$\mu_{CS} = \text{constante} \cdot \rho \cdot f(E_\gamma) \quad (2.7)$$

La dispersión Compton para una energía gamma dada es prácticamente independiente del numero atómico del material absorbente. Sin embargo depende fuertemente de la densidad de este material.

### Producción de pares

Es la interacción, que a diferencia de los anteriores procesos, se produce entre el rayo gamma y todo el átomo. El proceso se lleva a cabo dentro del campo de Coulomb del núcleo y tiene como resultado la conversión del rayo gamma en un par

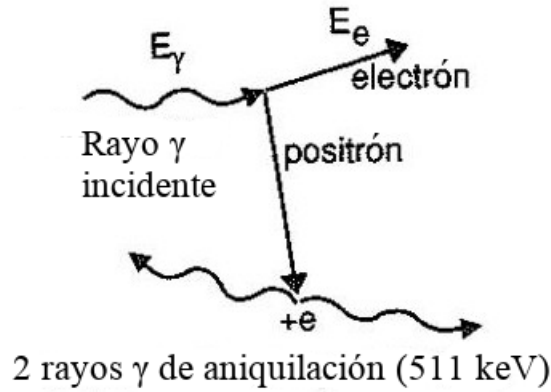


Figura 2.5: Esquema del proceso de producción de pares. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

electrón-positrón. Para que este fenómeno se produzca es necesario que la energía del rayo gamma sea de al menos  $1022 \text{ keV}$  (que es el equivalente a la masa en reposo de las 2 partículas,  $511 \text{ keV}$  cada una). En la práctica este proceso sólo se ve cuando la energía del rayo gamma es bastante mayor a  $1022 \text{ MeV}$ . El electrón y positrón resultantes comparten la energía sobrante del proceso en forma equitativa. Cuando la energía del positrón es reducida, debido a los procesos de desaceleración que se producen en el material, el positrón encuentra un electrón y estos se aniquilan, liberando 2 fotones de  $511 \text{ keV}$ . El proceso de aniquilación suele ocurrir  $1 \text{ ns}$  después de la producción de pares, por lo que se considera que la aniquilación sucede en forma instantánea con la producción de pares. Un esquema del proceso de producción de pares se encuentra en la figura 2.5 :

La energía absorbida por el detector como consecuencia de la producción de pares es:

$$E_e = E_\gamma - 1022 \text{ keV} \quad (2.8)$$

Y la sección transversal para la interacción,  $\kappa$ , depende de la energía del rayo gamma  $E_\gamma$  y de  $Z$  de una forma un poco más complicada:

$$\kappa \propto Z^2 f(E_\gamma, Z) \quad (2.9)$$

El coeficiente de atenuación por producción de pares,  $\mu_{CS}$  se calcula en forma similar al coeficiente de atenuación por absorción fotoeléctrica con la ecuación 2.3.

Como se mencionó anteriormente cada una de las curvas de la figura 2.1 es la



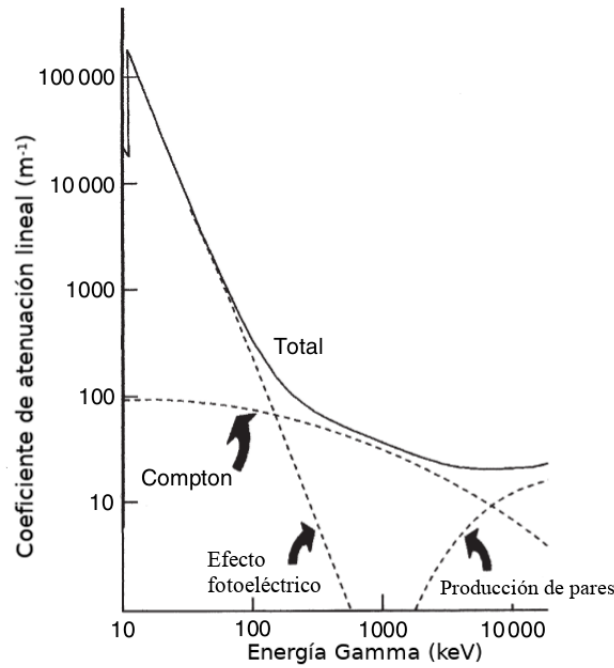


Figura 2.6: Coeficientes de atenuación en el germanio debida a las diferentes contribuciones. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

suma de todos los mecanismos de interacción de la radiación con la materia: Absorción fotoeléctrica, dispersión Compton y producción de pares. Las contribuciones relativas para el caso particular de que los átomos interactuantes sean de germanio se pueden ver en la figura 2.6.

## 2.2. Espectrometría gamma de alta resolución: interacciones dentro del detector

Las interacciones descritas anteriormente son los procesos más significativos que ocurren entre la radiación gamma y el material del detector. Dichos procesos resultan en la transferencia de energía de los rayos gamma a los electrones (o electrones y positrones cuando hay producción de pares). En espectrometría la energía de estas partículas puede ir desde unos pocos keV hasta varios MeV. En un detector de germanio es necesaria una energía de 2.96 eV para crear un par iónico (electrón-hueco). A medida que se dispersan las partículas energizadas a través del material se van creando varios pares electrón-hueco. Se puede calcular el número de pares iónicos creados dividiendo la energía del electrón por la energía necesaria para crear

1 par iónico en el material. Multiplicando este número por la carga de 1 electrón obtenemos un valor estimativo de la carga creada dentro del detector. Son estos electrones (y sus huecos positivos asociados) los que son colectados para producir la señal eléctrica del detector. Teniendo en cuenta que generalmente no basta con 1 sola interacción para absorber completamente el rayo gamma, el tamaño del detector debe tenerse en cuenta. La forma en la que interactúan los rayos gamma con la materia determina el tamaño de la señal del detector para cada rayo gamma en particular. Por ello es importante conocer tres tipos de detectores:

### **Detector muy grande**

Se define este detector como uno que es tan grande que todas las interacciones suceden en el material del detector, es decir que se puede ignorar que el detector tiene superficie delimitada. Si bombardeamos este detector con rayos gamma de energía superior a 1022 keV (para tener en cuenta los 2 procesos de interacción con la materia). En un detector muy grande es esperable que cada rayo gamma que lo alcance interactúe con el detector por alguno de los tres procesos descriptos. Si la absorción es fotoeléctrica será completa con la liberación de un fotoelectrón y algunos electrones Auger. Todos los rayos gamma que interactúan de esta forma van a entregar toda su energía y debido a que todos los rayos gamma de la misma energía son idénticos, producirán en el detector la misma respuesta. Si se produce absorción por dispersión Compton, en la primera interacción se obtiene un electrón de retroceso y un rayo gamma de menor energía. Este rayo gamma puede volver a experimentar dispersión Compton liberando otro electrón de retroceso. Este proceso puede suceder varias veces, hasta que la energía del rayo gamma es muy baja y se produce una absorción fotoeléctrica inevitablemente, produciendo un fotoelectrón. Por lo que la energía que tenía el rayo gamma es compartida entre electrones de retroceso y fotoelectrones. Como se mencionó anteriormente la respuesta en el detector es idéntica para rayos gamma de igual energía. En forma similar, cuando se produce la producción de pares, toda la energía del rayo gamma es absorbida por el detector. En este caso se produce inicialmente la producción de un electrón y un positrón. Cuando el positrón alcanza energías termales y encuentra un electrón, se produce la aniquilación. Los fotones liberados (de 511 keV) son absorbidos por el detector cuando interactúan por dispersión Compton o absorción fotoeléctrica. Un

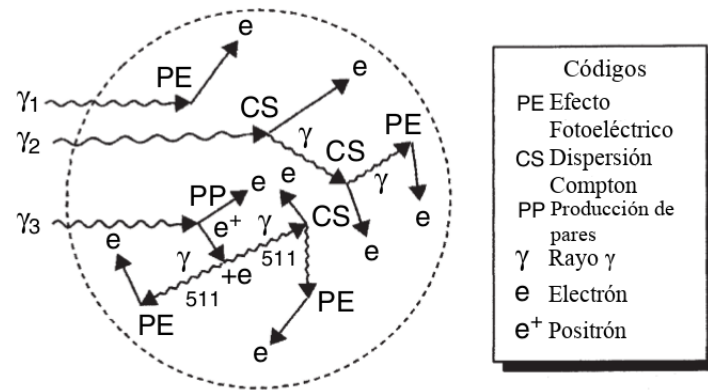


Figura 2.7: Distintas interacciones que se producen en un detector muy grande. Extraída de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

proceso que involucra todas las formas de interacción con la materia, es el caso de un rayo gamma con energía mayor a 1022 keV, el mismo produce inicialmente el par electrón-positrón y la energía remanente posteriormente es totalmente absorbida por el detector. En la figura 2.7 se esquematizan los diferentes procesos que experimentan los rayos gamma incidentes. Debido a que la respuesta en el detector es la misma para rayos gamma idénticos, independientemente de la forma en la cual interactúan los rayos gamma con la materia, se espera que el espectro resultante presente un solo pico para una energía gamma determinada (ver Figura 2.10(c)).

### Detector muy pequeño

El caso extremo sería un detector tan pequeño que sólo una interacción se lleva a cabo en él. Si bien el detector muy grande es un detector hipotético, el detector muy pequeño se asemeja a algunos detectores diseñados para bajas energías. En los detectores muy pequeños sólo la energía de los rayos gamma que sufran absorciones fotoeléctricas será absorbida completamente por el detector. Debido al reducido tamaño del detector, la absorción Compton producirá sólo un electrón de retroceso, que llevará sólo una porción de la energía del rayo gamma incidente. El rayo gamma dispersado escapará del detector, llevándose la otra porción de energía. Esta característica se verá reflejada en la respuesta del detector, donde el espectro tiene una zona continua -continuo de Compton- desde cero hasta el llamado borde Compton (ver Figura 2.10(a)). La energía absorbida por producción de pares está limitada al exceso de energía que porta el electrón del par electrón-positrón producidos. El po-

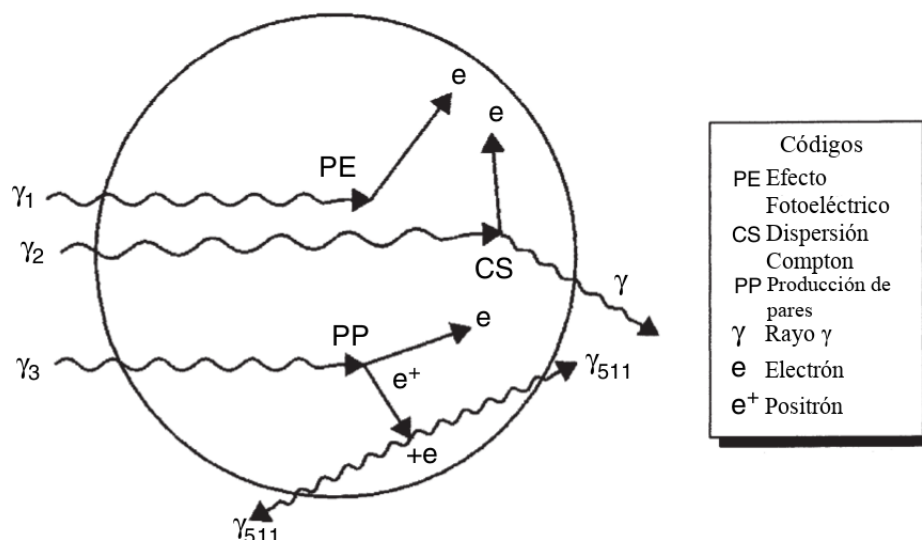


Figura 2.8: Distintas interacciones que se producen en un detector muy pequeño. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

sitrón generado será responsable de los 2 fotones de  $511 \text{ keV}$  que se generan debido a la aniquilaciones de pares cuando el positrón se encuentra con un electrón del material. Estos dos fotones se escapan del detector debido a su reducido tamaño. Esta interacción produce un pico que se encuentra  $1022 \text{ keV}$  por debajo de la absorción total de la energía del rayo gamma. Un esquema de las absorciones que se producen en un detector pequeño se encuentra en la figura 2.8.

### Detector real

Cualquier detector real representa un caso entre los 2 extremos mencionados anteriormente. Se puede esperar que seguido a la absorción Compton y a la producción de pares, se produzca una mayor absorción de la energía residual gamma e incluso una absorción completa de la energía gamma en algunos casos. En la Figura 2.9 se muestran distintas absorciones que sufren los rayos gamma incidentes en el detector real. Si la primera absorción de un rayo gamma se produjo por dispersión Compton cerca del borde de Compton el rayo dispersado podría ser absorbido parcialmente nuevamente por otras dispersiones Compton, esto aparece en el espectro como una zona continua -denominada zona de múltiples eventos Compton- entre el borde Compton y el pico de completa absorción. Si el rayo gamma tiene una energía superior a  $1022 \text{ keV}$  puede ocurrir una producción de pares. El positrón resultante da lugar a la aniquilación de pares cuando encuentra un electrón del medio. De los dos fotones de la aniquilación, pueden ocurrir 2 eventos: a) que sólo 1 fotón escape

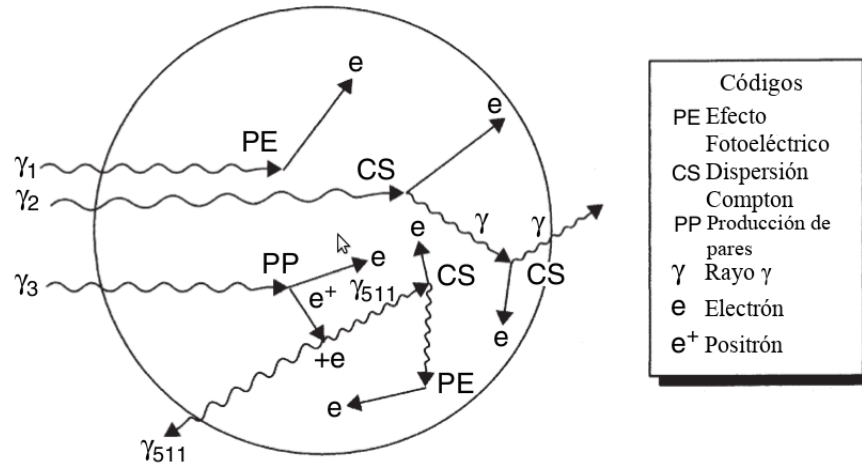


Figura 2.9: Distintas interacciones que se producen en un detector real. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

del detector y el otro sea absorbido, por lo que la energía total absorbida de ese rayo gamma será  $E_\gamma - 511$  y el pico se verá a  $511 \text{ keV}$  a la izquierda del pico completamente absorbido. A este pico se lo conoce como pico de escape simple. Puede suceder también que b) los 2 fotones escapen del detector, en cuyo caso el pico se verá a  $1022 \text{ keV}$  a la izquierda del pico de completa absorción, conocido como pico de escape doble. La Figura 2.10(b) muestra la respuesta que tienen los detectores reales.

A continuación se dan 2 ejemplos de la respuesta del detector cuando los rayos gamma son provenientes del  $^{137}\text{Cs}$  y del  $^{28}\text{Al}$  (figura 2.11). En el caso del  $^{137}\text{Cs}$  observamos el pico de absorción completa de energía en  $661,6 \text{ keV}$ , se puede ver también el continuo Compton y el borde Compton. El fenómeno de backscatter se produce por fotones que sufren dispersión Compton antes de llegar al detector (en el contenedor de la fuente o en el material del blindaje del detector), por lo que los fotones que alcanzan el detector son fotones dispersados previamente. La forma detallada de la estructura del pico de backscatter está influenciada por muchos factores, como la geometría de la fuente o el tipo de material circundante (blindaje). Este pico se observa en los dos espectros analizados, en la zona de bajas energías. En el caso del  $^{28}\text{Al}$ , al ser una emisión gamma de más de  $1022 \text{ keV}$  se producen los picos de escape simple y doble, a las distancias de  $511$  y  $1022 \text{ keV}$  con respecto al pico de energía completo que está en  $1778.9 \text{ keV}$ . También observamos el pico de la

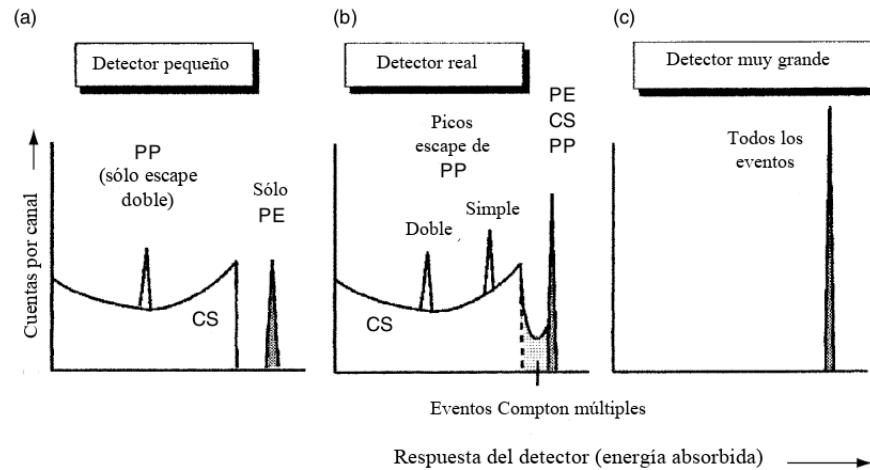


Figura 2.10: Comparación de las respuestas de los distintos detectores. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

aniquilación de pares en 511 *keV*.

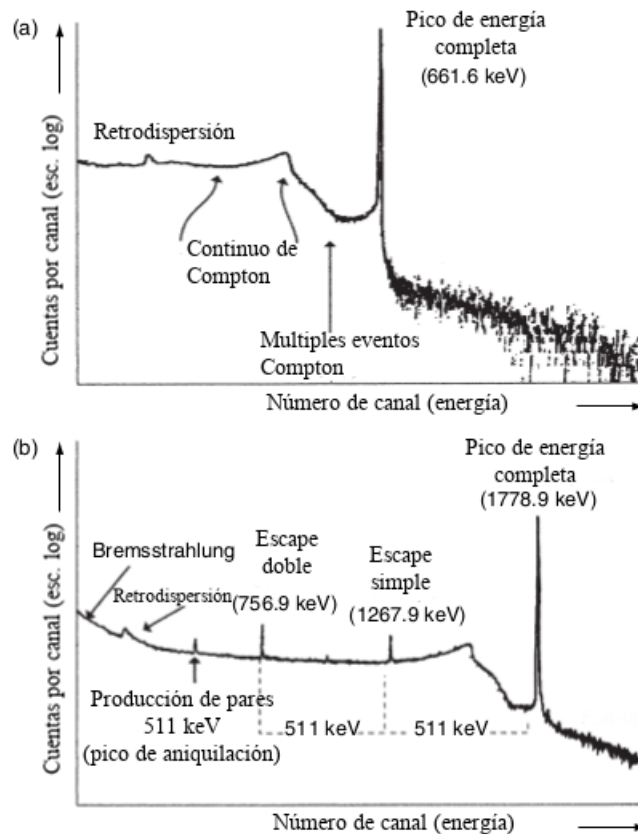


Figura 2.11: Ejemplos de espectros gamma de un detector real. Adaptada de [Gilmore and Hemingway \(1995\)](#)

Resumiendo, un detector ideal sería aquel que sólo produjese espectros con

picos de completa absorción de energía. Tal espectro se obtiene con un detector muy grande. Sin embargo, los detectores reales no producen espectros de esas características, sino que cuentan además con otras características, como el continuo de Compton, que son debidas a una incompleta absorción de los rayos gamma incidentes. El grado de pérdida de la energía de la radiación gamma incidente va a depender del tamaño físico del detector y de la energía de los rayos gamma.

## 2.3. Detectores semiconductores

Para terminar de entender todo el proceso que implica la medición de rayos gamma se presenta a continuación un diagrama explicativo de los pasos involucrados en todo el proceso.

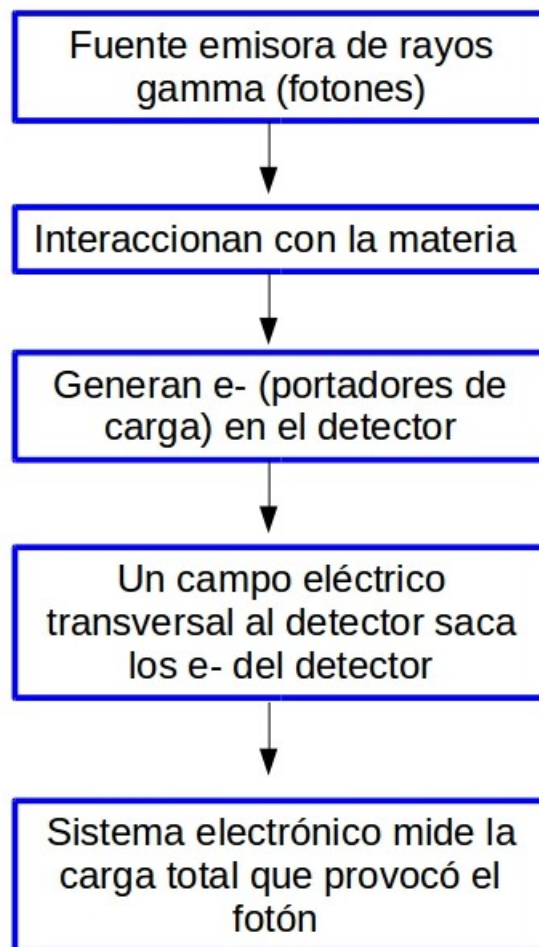


Figura 2.12: Etapas de la medición de radiación gamma

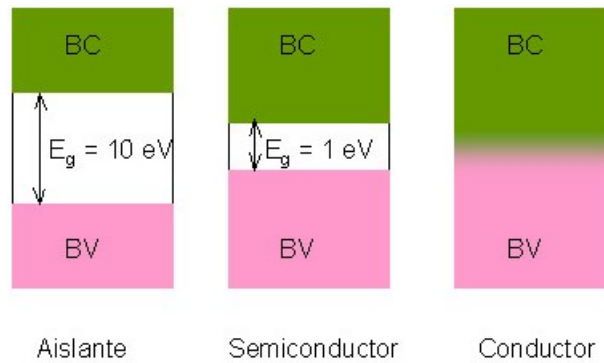


Figura 2.13: Bandas de conducción y de valencia en diferentes materiales eléctricos

Hasta ahora hemos descrito las primeras etapas del proceso, sabemos cómo se generan los electrones en el material del detector. A continuación se describe brevemente el funcionamiento del resto del sistema de medición de rayos gamma. Una vez absorbidos los rayos gamma y creadas las equivalentes cargas eléctricas, el material del detector debe permitir poder coleccionar las cargas y representarlas como una señal eléctrica. Una forma de conseguir esta colección de cargas es a través de un campo eléctrico transversal que barra los portadores de cargas del material. Esto puede ser realizado solamente utilizando ciertos materiales con determinadas características eléctricas, como son los semiconductores. La estructura de las bandas energéticas de los semiconductores son similares a las bandas de los aisladores, ya que existe un salto de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, con la diferencia que en los semiconductores este salto es mucho menor en términos de energía (del orden de 1 eV), los cuales se alcanzan simplemente con energías térmicas. Además los semiconductores tienen las bandas de valencia completas. las diferencias en las bandas de energías en los aisladores, semiconductores y conductores se pueden ver en la figura 2.13. Para evitar perturbaciones debidas a la temperatura, que promoverían electrones a la banda de conducción, es necesario enfriar el detector. Se busca que los electrones de la banda de conducción sean producidos únicamente debido a la interacción de los rayos gamma con el detector. Los rayos gammas producirán electrones primarios con energías superiores a las energías térmicas. Estos electrones cargados y los huecos que estos han dejado se redistribuyen en el semiconductor, quedando finalmente los huecos en la parte superior de la banda de valencia y los electrones en la base de la banda de conducción. El material semiconductor del cual



Material	Número Atómico	Temperatura de Operación	Salto de energía (eV) <sup>a</sup>	$\epsilon$ (eV) <sup>a,b</sup>	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Movilidad(cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	
						Electrones	Huecos
Si	14	RT	1.106	3.62	2.33	1350	480
Ge	32	Liquid N <sub>2</sub> (77 K)	0.67	2.96	5.32	3.6 × 10 <sup>4</sup>	4.2 × 10 <sup>4</sup>
CdTe	48, 52	RT	1.47	4.43	6.06	1000	80
CdZnTe	48, 30, 52	RT	1.57	4.64	5.78	1000	50-80
HgI <sub>2</sub>	80, 53	RT	2.13	4.22	6.30	100	4
GaAs	31, 33	RT	1.45	4.51	5.35	8000	400
TlBr	81, 35	-20 °C	2.68	?	7.56	—	—
PbI <sub>2</sub>	82, 53	—	2.6	7.68	6.16	8	2
GaSe	31, 34	—	2.03	6.3	4.55	—	—
AlSb	13, 51	—	1.62	5.05	4.26	—	—
CdSe	48, 34	—	1.75	?	5.74	—	—

<sup>a</sup> Valores dados a 77 K para Ge y a 300 K para el resto

<sup>b</sup> Energía de creación Electrón-Hueco

Tabla 2.1: Comparación de parámetros de importancia en la selección de semiconductores como material del detector gamma. Adaptada de [Gilmore \(2011\)](#)

está formado el detector debería tener las siguientes características:

- Tener un coeficiente de absorción lo mayor posible.
- Generar la mayor cantidad posible de pares electrón-hueco por unidad de energía. Esta propiedad se caracteriza con  $\epsilon$ , que es la energía promedio necesaria para la creación de un par electrón-hueco.
- Permitir una buena movilidad de portadores de carga.
- Tener una alta pureza.
- Estar disponible en cantidad y precio razonables.

El germanio es el material más utilizado. Su número atómico ( $Z=32$ ) es mayor al número atómico del Silicio ( $Z=14$ ) que es otro semiconductor utilizado en espectrometría, con la diferencia que el germanio puede medir radiación gamma de mayor energía debido a su número atómico. El Germanio tiene mayor movilidad de los portadores de carga que los demás semiconductores y posee un bajo  $\epsilon$ , por lo que genera mayor cantidad de electrones por unidad de energía. Su única desventaja es que la temperatura a la cual opera es a 77 K (temperatura de nitrógeno líquido). Una comparación de propiedades entre diferentes semiconductores se encuentra en la tabla 2.1 Si el material semiconductor es absolutamente puro la excitación térmica provocaría la promoción de algunos electrones a la banda de conducción y dejaría la misma cantidad de huecos en la banda de valencia. Un material de estas características, es decir igual cantidad de electrones que de huecos, se conoce como **intrínseco**.

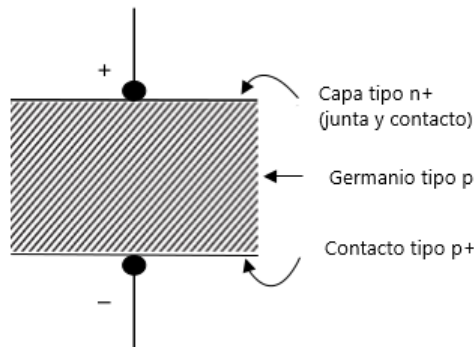


Figura 2.14: Construcción de un detector de germanio

Como es sabido, es imposible fabricar un material puro, las impurezas estarán presentes en todos los semiconductores. Podemos clasificar a los semiconductores según el tipo de impurezas que posean:

- Tipo P: son los materiales que tienen átomos de impurezas que permiten la formación de huecos sin que aparezcan electrones asociados a los mismos. Los átomos de este tipo se llaman aceptores, ya que "aceptan" un electrón. Estos átomos suelen ser de valencia 3.
- Tipo N: son materiales que tienen átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos. Los átomos de este tipo se llaman donantes ya que donan electrones. Suelen ser de valencia 5.

Se puede ajustar la naturaleza de un semiconductor agregando pequeñas cantidades de impurezas de un tipo en particular. De esta forma podemos obtener un semiconductor tipo P o tipo N. A este procedimiento se lo denomina *dopaje*. Para la fabricación de detectores de radiación gamma se construyen los mismos de un determinado tipo (P o N) y se convierte una de sus caras al tipo opuesto por evaporación y difusión, o por implantación de iones (ver figura 2.14). El volumen activo del detector está formado por germanio de alta pureza o germanio hiper-puro (HP-Ge). Existen una gran variedad de conformaciones en cuanto a la forma y características de los detectores de germanio hiper-puro. Estas características los hacen a cada uno de ellos idóneos para determinadas aplicaciones, ya que la eficiencia con la que midan en cada rango de energía va a cambiar. La figura 2.15 muestra los diversos tipos de detectores de germanio que fabrica una de las empresas más importante en el rubro de fabricación de estos instrumentos de alta precisión. El detector de

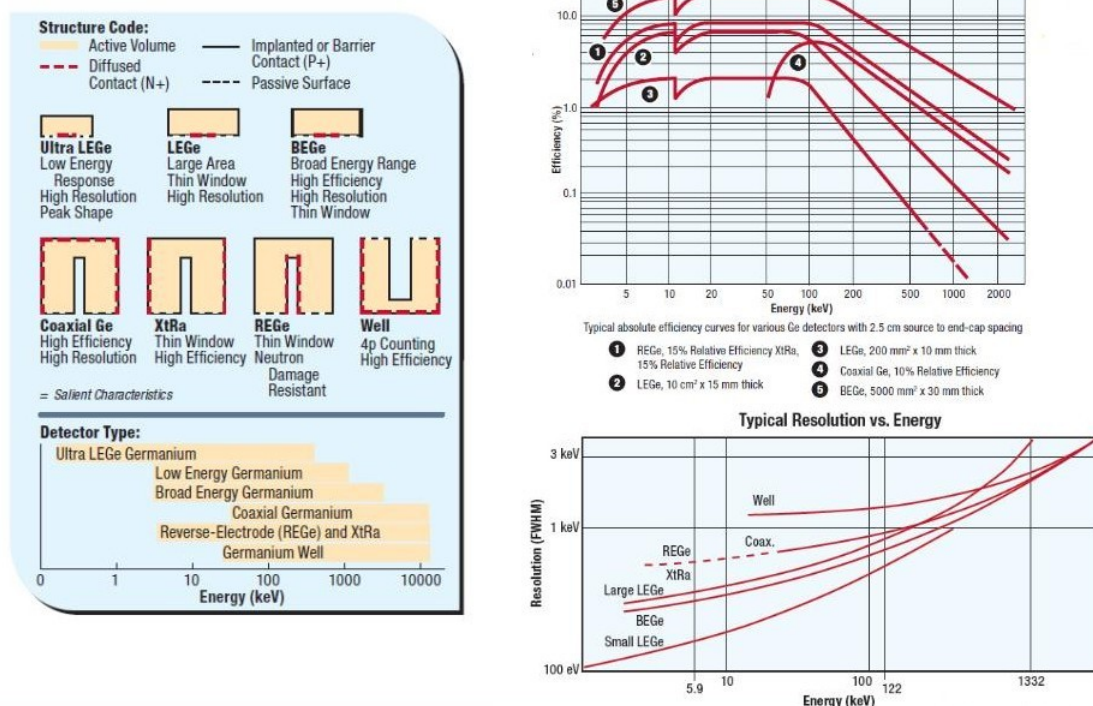


Figura 2.15: Diferentes detectores de HP-Ge y respuestas en eficiencia de los mismos. Extraída de Canberra (<http://www.canberra.com>)

radiación gamma del laboratorio del GEA-IMASL (Grupo de Estudios Ambientales - Instituto de Matemática Aplicada San Luis) es un detector coaxial de germanio hiper-puro de rango extendido (XtRa) por lo que es posible medir en el rango de  $\sim 3\text{keV}$  hasta  $\sim 10\text{MeV}$ . Según la figura 2.15 se puede ver tanto la resolución como la eficiencia del detector, este tipo de equipo es uno de los mejores para bajas energías. Estos son factores importantes ya que la zona de bajas energías es la zona del espectro donde más difícil resulta la identificación y cuantificación de los picos, por los efectos ya explicados en la sección 2.2.

## 2.4. Calibración de un detector de germanio Hiper Puro de rango extendido

Los detectores HPGe son ampliamente utilizados para determinar cuantitativamente las concentraciones de actividad de radionucleidos naturales y antropogénicos en muestras ambientales. Incluso con detectores de alto rendimiento, se sabe que es difícil medir muestras ambientales, debido a que, en general, las concentraciones

de actividad de los radionucleidos que desean medirse son pequeñas. Un sistema de espectrometría de rayos gamma necesita una **calibración en energía** adecuada para identificar la energía de las emisiones de rayos gamma del espectro, es decir, los radionucleidos que emiten rayos gamma contenidos en la muestra (análisis de identificación). Posteriormente, para cuantificar la actividad y su incertidumbre asociada para cada radionucleido presente en la muestra, se requiere una **calibración en eficiencia** de los picos de energía completa. Una calibración en eficiencia que asegure una cuantificación correcta de la actividad de la muestra ambiental, requiere varias fuentes radiactivas con actividades certificadas involucradas en el proceso de calibración. La eficiencia de los picos de energía medidos por el detector HPGe es una función complicada de muchos parámetros, es decir, depende de la energía del rayo gamma, las dimensiones del detector, las dimensiones de la fuente, la ubicación relativa del detector y la fuente y la densidad de la muestra.

Uno de los objetivos del laboratorio GEA-IMASL es cuantificar la concentración de actividad de emisores gamma tanto naturales ( ${}^7B$ ,  ${}^{40}K$ ,  ${}^{210}Pb$ ,  ${}^{232}Th$  y  ${}^{238}U$ ) como artificiales ( ${}^{137}Cs$ ), que están presentes en muestras de suelo, sedimentos y agua. La cuantificación de estos elementos radiactivos permite evaluar diferentes procesos que ocurren en el ambiente, como la erosión y sedimentación del suelo, los ingresos de contaminantes atmosféricos, la circulación de masas de aire, entre otros, de interés para nuestro equipo de investigación. Es sabido que existen efectos de *autoabsorción*, este fenómeno se produce para rayos gamma de baja energía, estos son emitidos por la muestra y son absorbidos en la misma matriz del suelo de la muestra, sin llegar al detector. La auto-absorción es importante para energías por debajo de  $200\text{ keV}$ . Este proceso de atenuación aumenta con la densidad y depende de la composición de las muestras. Con el objetivo de cuantificar de forma precisa un radionucleido natural como  ${}^{210}Pb$  (pico a  $46,54\text{ keV}$ ), se debe determinar una función de eficiencia que considere esta disminución en el conteo debido al aumento de la densidad de la muestra de suelo. Contar con datos confiables en muestras con bajas concentraciones de actividad, implica tener una buena calibración tanto en energía como en eficiencia del equipo de medición. La calibración en energía se debe realizar antes de la calibración en eficiencias, ya que será necesaria la identificación de los picos de energía para la asignación de las actividades teóricas y experimentales que

involucra la calibración en eficiencias. Si bien existen variados métodos para calcular los factores de corrección en casos de auto-absorción, ya sea experimentales [Cuthall et al. \(1983\)](#) como computacionales [Jodłowski et al. \(2014\)](#), por ser altamente dependientes estos factores de corrección con la composición del suelo y la densidad, el método más apropiado es el que utilice como fuentes de calibración la matriz de suelo propias de las zonas de estudio de donde provienen las muestras. Utilizando además las geometrías de los contenedores con los que se trabaja habitualmente y que son de fácil acceso para el laboratorio. Por este motivo se desarrolló un método de elaboración de patrones en distintas geometrías de contenedores (los más utilizadas en nuestro laboratorio), con amplio rango de densidades y para una geometría en particular. Se utilizaron 2 tipos de granulometría: lo que habitualmente se denomina suelo (partículas  $< 2\text{ mm}$ ) y lo que se denomina sedimento fino (partículas  $< 63\text{ }\mu\text{m}$ ). Para la elaboración de los patrones de suelo y agua se utilizaron dos soluciones de referencia de radionucleidos mixtos, una para bajas energías y la otra para altas energías. Los isótopos emiten rayos gamma que oscilan entre  $46,54\text{ keV}$  y  $1836,05\text{ keV}$ .

A continuación se describe el método aplicado para obtener las curvas de calibración en energía y en eficiencia de picos gamma mediante el uso de las soluciones estándar certificadas de fuentes multigamma que fueron proporcionadas por Eckert & Ziegler, donadas por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) a nuestro grupo de investigación. Existen varias matrices para elaborar las fuentes de calibración (agua, harinas, suelo, filtros, cenizas, etc) la elección de estas depende del tipo de análisis que se pretendan realizar en el laboratorio. Es posible por lo tanto conseguir estas fuentes ya preparadas en estas matrices, listas para medir y calibrar un detector. Sin embargo al realizar los patrones en matrices propias de los sitios de estudio de la región se cuenta con mayor precisión para determinar los valores de actividad de las muestras de suelos, ya que la calibración se realiza con suelos de características muy similares a las muestras que se mediarán en el futuro. Por ese motivo se realizó la calibración del equipo en matrices suelo propias de la región. A continuación se describen las características técnicas del detector utilizado y en las siguientes secciones todo el procedimiento de calibración en energía y en eficiencia.

### 2.4.1. El detector HPGe del GEA-IMASL

Todas las mediciones en esta tesis se realizaron utilizando un detector HP-Ge tipo p de Canberra cuyas especificaciones son: detector de germanio coaxial de rango extendido (XtRa) modelo GX4018, con una eficiencia relativa de 40 %, 0,925 FWHM a 122 keV y 1,8 FWHM a 1,3 MeV, la razón pico/Compton es de 62, 1,90 FWTM/FWHM y el rango de energías detectables va de 10 keV a 10 MeV. El criostato es el modelo 7500SL con ventana de carbon epoxy. El espectrómetro está protegido por un blindaje de bajo fondo constituido por plomo (100 mm de espesor). El preamplificador del detector es un modelo 2002CSL de Canberra, conectado a un analizador de espectro digital DSA-1000 de Canberra. Un esquema del crióstato del detector se muestra en la figura 2.16 junto a una imagen del equipo completo en el laboratorio GEA-IMASL

Modelo 7500SL

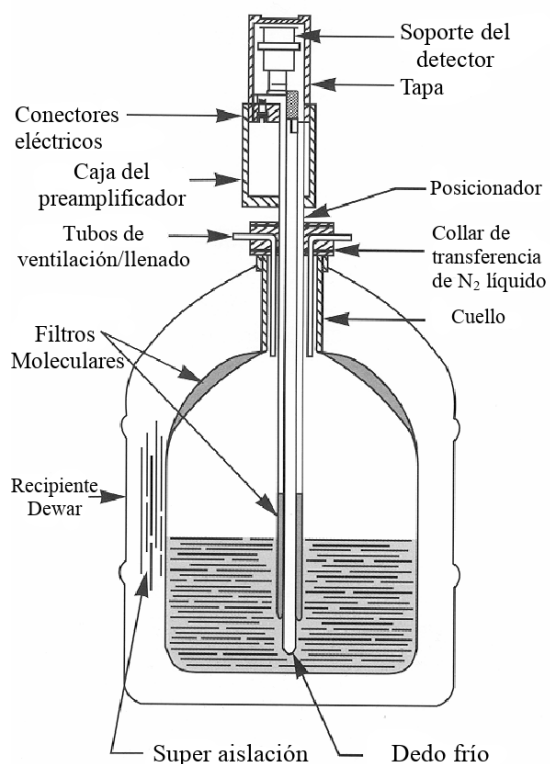


Figura 2.16: Diagrama del crióstato del detector gamma del laboratorio GEA-IMASL e imagen del equipo completo.

Con respecto al tiempo muerto del detector durante las mediciones, el mismo

cambia en función del nivel de radiactividad de la muestra. En la medición de los patrones confeccionados con matriz de suelo propia el tiempo muerto para los patrones de bajas energías es de 0,03 % y para los patrones de altas energías el tiempo muerto oscila entre 0,16 y 0,18 %.

### 2.4.2. Elaboración de patrones y mediciones experimentales

El método consiste en la preparación de patrones de suelo en tres geometrías diferentes (Figura 2.17), a saber, pote de 155 *ml*, placa Petri de 100 *mm* de diámetro y contenedor Marinelli de 500 *ml*. En la geometría de placa Petri, nos interesó utilizar 2 granulometrías: partículas de suelo (grano < 2 *mm*) y partículas de sedimento fino (grano < 63  $\mu m$ ). En pote y en Marinelli estudiamos suelo (< 2 *mm*). Como el objetivo final es medir  $^{210}Pb$  de muestras de suelo en Petri o en pote, utilizamos una amplia gama de densidades de suelo para producir una curva en eficiencia de cada uno. En todas las geometrías y densidades se hicieron patrones de bajas y altas energías, puesto que no es posible mezclar estas soluciones por sus características químicas: una de ellas es una solución de  $HCl$  y la otra de  $HNO_3$ . Para medir radionucleidos en agua, fabricamos 2 patrones de agua en geometría Marinelli (para baja y alta energía) ya que las muestras de agua se suelen medir en esa geometría y no hay cambios apreciables en la densidad del agua. La solución para bajas energías contiene los isótopos  $^{241}Am$ ,  $^{57}Co$ ,  $^{109}Cd$  y  $^{210}Pb$ , mientras que la de altas energías contiene  $^{133}Ba$ ,  $^{139}Ce$ ,  $^{57}Co$ ,  $^{137}Cs$ ,  $^{54}Mn$ ,  $^{85}Sr$ ,  $^{88}Y$  y  $^{65}Zn$ . Esto nos permite cubrir el rango de energía 46 keV - 1836 keV. Las curvas de calibración en eficiencia fueron generadas por dos métodos diferentes, esto es, el método manual, realizando los cálculos en una hoja de cálculo, y por otro lado utilizando el software Genius 2000, disponible para la interpretación de los espectros y la calibración del detector de gamma de Canberra. La elaboración de los patrones significó la medición de emisiones gamma de muestras de suelo, sedimentos y agua antes de la contaminación con las soluciones radiactivas, la contaminación de cada una de estas muestras y la medición de la actividad gamma posterior a la contaminación y envasado de cada muestra convertida ahora en patrón. Se elaboraron en total 34 patrones de suelo y 2 patrones de agua. Las características de los patrones elaborados se muestran en la siguiente figura:



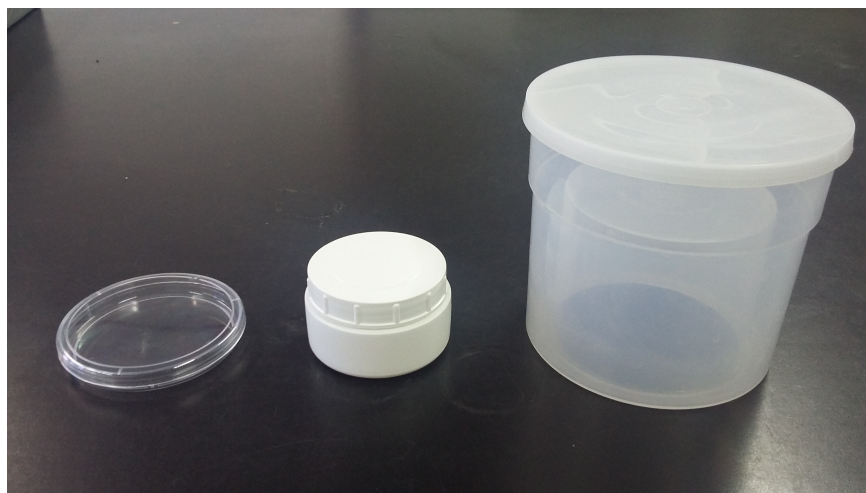


Figura 2.17: Diferentes geometrías utilizadas para las curvas de calibración. De izquierda a derecha: Placa Petri, Pote y Marinelli.

Suelo		Bajas Energías	Altas Energías
Geometría	Granulometría	Masa (g)	Masa (g)
Placa Petri	< 2 mm	66.1	66.1
		70.8	70.5
		80.6	79.5
		90.3	90.4
		99.3	98.5
	< 63 $\mu\text{m}$	60.6	60.5
		65.6	64.8
		70.9	71.3
		75.9	75.6
		80.7	80.9
Pote	< 2 mm	134.2	134.8
		151.1	153.2
		163.6	162.5
		171.4	171.6
		182.5	182.7
		191.3	191.3
Marinelli	< 2 mm	959.0	956.6

Agua		Bajas Energías	Altas Energías
Geometría	Granulometría	Masa (g)	Masa (g)
Marinelli		505.7	530.4

Figura 2.18: Patrones elaborados en matrices propias. La variación de la densidad queda determinada por la variación de la masa de suelo a volumen constante.



Para la preparación de los patrones se emplearon los siguientes materiales:

a. *Fuentes radiactivas utilizadas*

- Para calibrar en altas energías solución A: QCYB410;
- Para calibrar en bajas energías solución B: QCYB400.

b. *Muestras para contaminación* previamente sometidas a espectrometría gamma en el detector para determinación del fondo de conteo.

- Muestras de suelo de diferentes densidades contenidas en la geometría Pote, con granulometría  $< 2\text{ mm}$ ;
- Muestras de suelo de diferentes densidades contenidas en la geometría placa Petri, con granulometría  $< 2\text{ mm}$ ;
- Muestras de suelo de diferentes densidades contenidas en la geometría placa Petri, con granulometría  $< 63\text{ }\mu\text{m}$ ;
- Muestras de suelo contenidas en la geometría Marinelli;
- Muestras de agua contenidas en la geometría Marinelli.

La información relativa a las masas de cada muestra utilizada se muestran en la Figura [2.18](#).

c. *Recipientes utilizados*

- Bandejas desechables (bandejas de 12cm de diámetro y 5cm de alto);
- Placas Petri, potes y contenedores Marinelli.

d. *Instrumental*

- Cucharas desechables;
- Pipetas desechables de 3 ml, con punta afinada;
- Parafilm;
- Polietileno grueso;
- Balanza de precisión (Error máximo:  $\pm 0,001\text{g}$ );

- Sellador de envoltorios plásticos;
- Soporte universal con pinza.

e. *Materiales de seguridad*

- Guantes de Látex;
- Delantal desechable;
- Lentes de protección;
- Mascarilla desechable;
- Dosímetro;
- Protección para mesón de trabajo (plástico aislante);
- Toalla de papel;
- Bolsa de basura radiactiva.

El *procedimiento* que se siguió para la elaboración de todos los patrones se describe a continuación:

1. En las bandejas desechables colocar el contenido de suelo de cada una de las muestras y, marcar con la cuchara u otro utensilio (de punta fina, de aproximadamente 2 mm de diámetro) los puntos donde se va a disponer las gotas de la solución estándar, teniendo en cuenta que el volumen de las gotas dependerá del diámetro de la pipeta (es decir del proceso de su afinamiento). En particular, podrían ser aproximadamente 100 gotas de disolución equivalentes a 1 ml. Se debe tener precaución que los puntos no queden muy cerca de las paredes de la bandeja, para que no queden adheridas a éstas.
2. Confeccionar una tabla impresa conteniendo las columnas: código de muestra de calibración, código de muestra base, número de medición, masa de pipeta antes (con disolución), masa pipeta después (después de agregar la disolución), masa placa Petri sin muestra, masa placa Petri con suelo.
3. Registrar en la tabla el código de las muestras de suelo con que se va a trabajar.

4. El proceso de preparación de los patrones debe llevarse a cabo en un recinto distinto del lugar donde habitualmente se procesan y miden las muestras ambientales de suelo, para evitar la contaminación de este último.
5. Colocarse todos los elementos de protección personal y aislar la mesa de trabajo con el plástico para tal propósito.
6. Disponer sobre la mesa de trabajo en forma ordenada los materiales a utilizar. Colocar el dosímetro sobre la mesa de trabajo a una distancia similar a la que se va a encontrar la persona de la solución radiactiva de referencia.



Figura 2.19: preparación de la mesada de trabajo

7. Fijar el soporte con la pinza y colocar en ella la botella con la solución radiactiva de referencia a utilizar, protegida con una bolsa desechable. De acuerdo a la compatibilidad química de las soluciones A y B puede o no prepararse una sola matriz de calibración con ambas soluciones. En el caso de no ser compatibles, primero se prepara un grupo de muestras con la solución A y luego sus réplicas con la solución B.
8. Cargar la pipeta con una masa de solución, según la concentración de actividad de él o los radionucleidos de interés que contenga la solución patrón.
9. Pesar en la balanza la pipeta cargada con la solución y registrar este valor en la tabla. Repetir este procedimiento 5 o 6 veces.
10. Verter una gota de solución estándar en cada marca realizada en la muestra de suelo que se utilizará como patrón de calibración. Este procedimiento debe repetirse hasta incorporar la masa necesaria de solución estándar en la muestra.



Figura 2.20: Contaminación de las muestras para formar patrones

11. Pesar la pipeta con lo que reste de solución y registrar este valor en la tabla. Repetir este procedimiento 5 o 6 veces.
12. Dejar que la muestra se seque a temperatura ambiente por 2 o más días.
13. Una vez transcurrido este tiempo, con una cuchara limpia homogeneizar el suelo contaminado de forma suave y con movimientos cortos, bajo campana. Realizar este procedimiento por 45 minutos o hasta que la muestra esté correctamente homogeneizada.
14. Pesar una placa Petri (pote o Marinelli) limpia y registrar la masa en la tabla. Repetir este procedimiento 5 o 6 veces.
15. Con extremo cuidado, y utilizando la cuchara, colocar toda la muestra de suelo en la placa Petri.
16. Pesar la placa Petri (pote o Marinelli) con la muestra y registrar la masa en la tabla. Repetir este procedimiento 5 o 6 veces.
17. Cubrir el contenedor utilizando parafilm, luego reforzar los bordes con el mismo producto y colocar la tapa de la placa.

18. Sellar la muestra patrón recientemente preparada en un envoltorio de polietileno grueso para almacenarla. Asegurarse que esté bien sellada para evitar contaminación.



Figura 2.21: Patrón sellado

19. Una vez finalizado el proceso de preparación de todos los patrones de calibración, retirar el plástico protector del mesón y desechar éste con el resto de los materiales desechables utilizados según normas vigentes.

### 2.4.3. Calibración en energía

Esta etapa consiste en encontrar una relación entre la posición de los picos en el espectro y la correspondiente energía de los rayos gamma. En nuestro laboratorio empleamos todos los canales disponibles, es decir los 8192 canales, para un rango de energía de 0 a 2 MeV. Para realizar esta calibración es necesario contar con una fuente emisora de rayos gamma certificada por un ente competente. Esta certificación contiene básicamente la información acerca de los radionucleidos presentes en la fuente, cuya actividad (velocidad de desintegración, medida en Bq) ha sido previamente medida por el fabricante de la fuente. Los certificados son un documento muy importante a la hora de realizar las calibraciones, contienen, además de lo mencionado anteriormente, la fecha a la cual se realizó el análisis de la fuente (fecha de referencia), la metodología utilizada, la masa, la densidad y volumen de misma. La información referente a los radionucleidos que contiene cada solución utilizada en la calibración está en la figura [2.22](#).

Nuclide	Gamma-ray energy [MeV]	Activity [Bq]	Emission rate [s <sup>-1</sup> ]	Uncertainty of the activity [%]
Lead-210	0.047	2.07E04	8.79E02	4
Americium-241	0.060	4.31E03	1.55E03	4
Cadmium-109	0.088	2.06E04	7.47E02	5
Cobalt-57	0.122	2.08E03	1.78E03	2

Reference date 1 January 2014 at 12:00 UTC

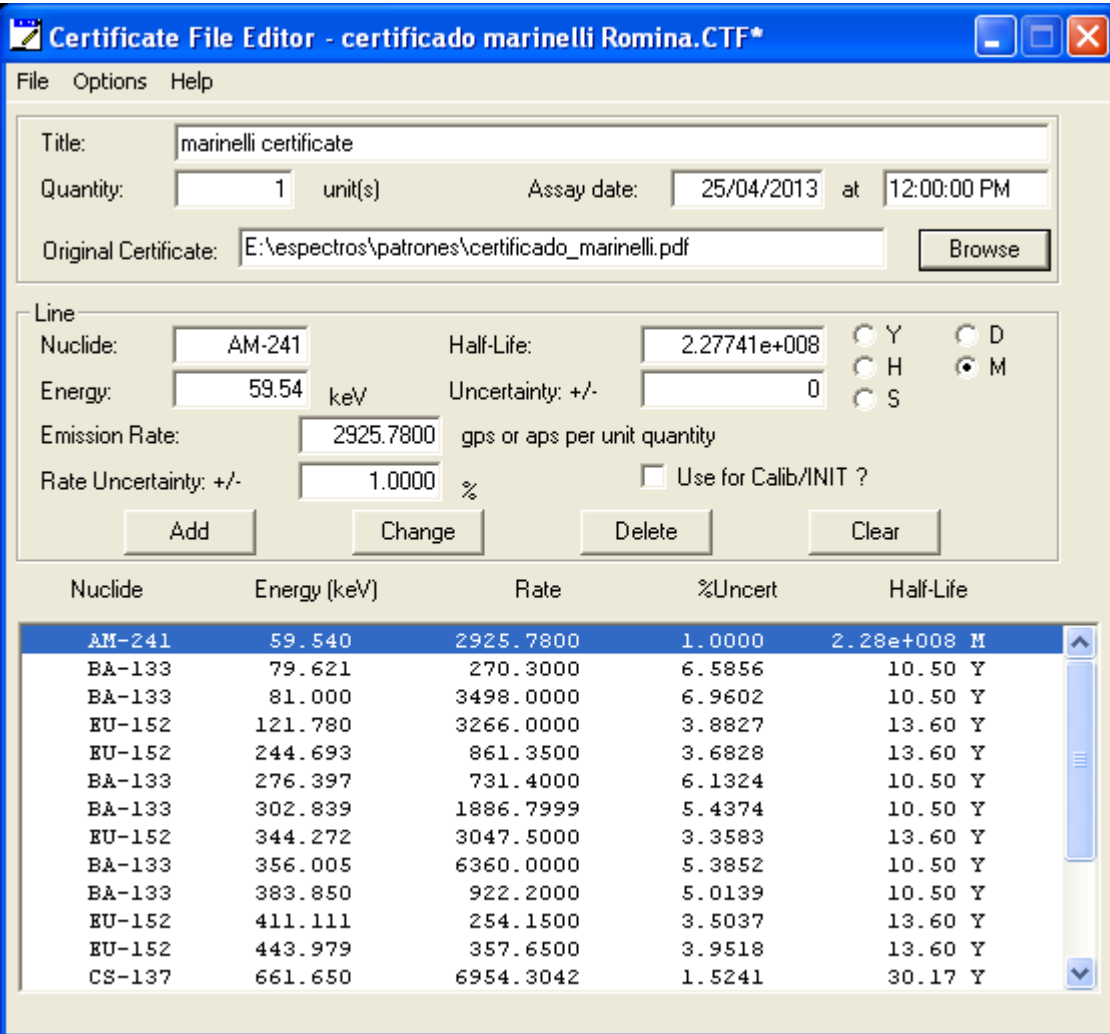
Nuclide	Gamma-ray energy [MeV]	Activity [Bq]	Emission rate [s <sup>-1</sup> ]	Uncertainty of the activity [%]
Barium-133	0.081	6.06E03	2.22E03	2
Cobalt-57	0.122	6.16E03	5.27E03	2
Cerium-139	0.166	6.01E03	4.80E03	2
Barium-133	0.356	6.06E03	3.76E03	2
Strontium-85	0.514	3.15E04	3.10E04	2
Caesium-137	0.662	1.21E04	1.03E04	2
Manganese-54	0.835	1.19E04	1.19E04	2
Yttrium-88	0.898	3.05E04	2.87E04	2
Zinc-65	1.116	3.03E04	1.52E04	2
Yttrium-88	1.836	3.05E04	3.03E04	2

Reference date 1 April 2014 at 12:00 UTC

Figura 2.22: Información extraída de los certificados de las soluciones radiactivas utilizadas

## Procedimiento para calibración en energía utilizando el programa Genie 2000

1. Elaboración del archivo correspondiente al certificado de la fuente: En el paquete “Certificate File Editor” de GENIE-2000, se debe completar los campos: Título Cantidad (1), Fecha del certificado, Certificado original (pdf). Luego debemos cargar los radionucleidos que contiene el patrón. Ejemplo de un certificado terminado se muestra en la figura 2.23. Este certificado debe realizarse para cada patrón elaborado con los valores correspondientes según la cantidad de solución radiactiva que posea cada uno de ellos.



**Certificate File Editor - certificado marinelli Romina.CTF\***

File Options Help

Title:

Quantity:  unit(s) Assay date:  at

Original Certificate:

Line

Nuclide:  Half-Life:  ☐ Y ☐ D  
☐ H ☒ M  
Energy:  keV Uncertainty: +/-  ☐ S  
Emission Rate:  gps or aps per unit quantity  
Rate Uncertainty: +/-  % ☐ Use for Calib/INIT ?

Nuclide	Energy (keV)	Rate	%Uncert	Half-Life
AM-241	59.540	2925.7800	1.0000	2.28e+008 M
BA-133	79.621	270.3000	6.5856	10.50 Y
BA-133	81.000	3498.0000	6.9602	10.50 Y
EU-152	121.780	3266.0000	3.8827	13.60 Y
EU-152	244.693	861.3500	3.6828	13.60 Y
BA-133	276.397	731.4000	6.1324	10.50 Y
BA-133	302.839	1886.7999	5.4374	10.50 Y
EU-152	344.272	3047.5000	3.3583	13.60 Y
BA-133	356.005	6360.0000	5.3852	10.50 Y
BA-133	383.850	922.2000	5.0139	10.50 Y
EU-152	411.111	254.1500	3.5037	13.60 Y
EU-152	443.979	357.6500	3.9518	13.60 Y
CS-137	661.650	6954.3042	1.5241	30.17 Y

Figura 2.23: Certificado de terminado para Genie 2000

2. Utilizando el espectro del patrón certificado y el comando **Energy Calibration** se seleccionan sólo los picos más representativos, es decir con mayor probabilidad de emisión.

3. Para cada uno de los picos a utilizar se edita la energía del mismo si fuera necesario de acuerdo con estándares oficiales.
4. Una vez obtenida la función lineal que relaciona la energía de los picos con los canales del detector, guardar la calibración para utilizar luego. El los parámetros de la función de calibración en energía se pueden observar en la figura 2.24.

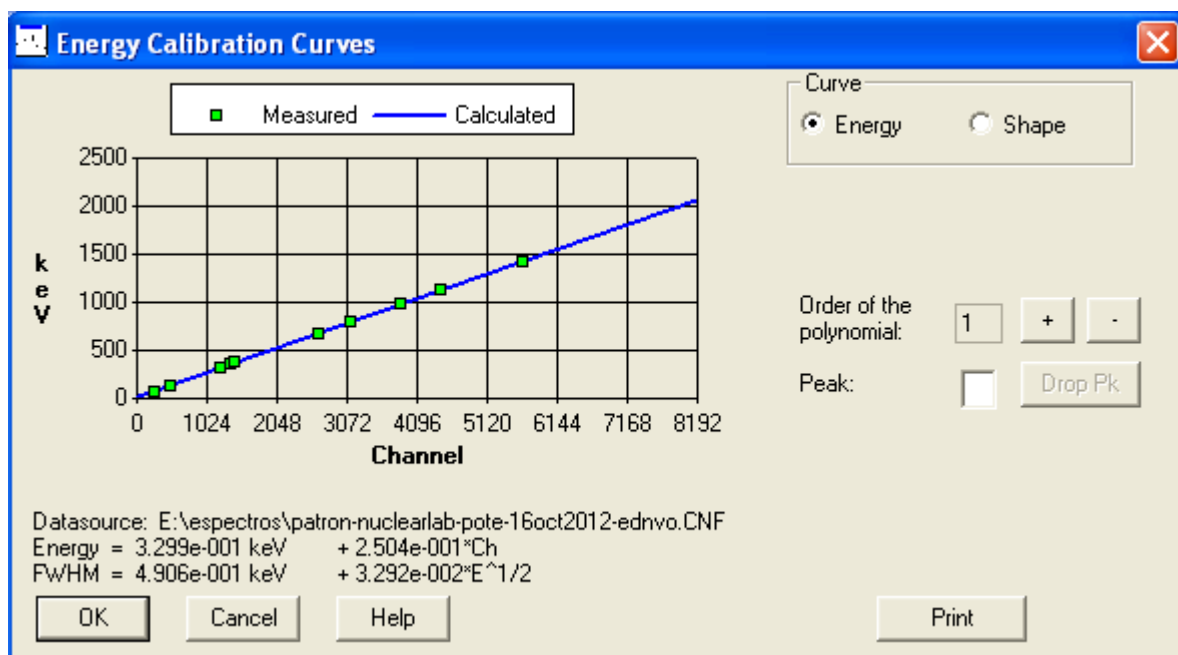


Figura 2.24: Calibración en energía usando Genie 2000

#### 2.4.4. Calibración en eficiencia

Sin dudas la parte más complicada del proceso de calibración es la denominada en eficiencias. Esto ocurre porque la relación entre la cantidad de fotones que alcanzan el detector y la energía de los mismos no es lineal. Para poder cuantificar la cantidad de desintegraciones que ocurren por segundo de un determinado núcleo radiactivo es necesario saber cuantos de esos eventos van a ser captados por el detector. Esta información está contenida en la curva de eficiencia, en la cual se grafica la proporción de desintegraciones que son contabilizadas por el detector del total que se están produciendo versus la energía de estas emisiones. La calibración es posible realizarla en forma manual, calculando la eficiencia de cada pico como la razón entre las cuentas que mide el detector para una determinada energía (en



general se trabaja con un rango de energías) y las cuentas ( o desintegraciones) que se producen teóricamente para la cantidad inicial del radionucleido en el periodo de tiempo que dura la medición del patrón. Este procedimiento también se puede realizar en forma automática utilizando el software del detector (Genie 2000).

#### 2.4.4.1. Cálculo manual del las curvas de eficiencia

El procedimiento de calibración se desarrollo para obtener las funciones de calibración en eficiencia para diferentes radionucleidos para diferentes densidades de matrices de suelo. Para ello es necesario contar con los espectros fondo (espectros gamma de cada muestra de suelo antes de la contaminación con las soluciones radiactivas certificadas) y los espectros de los patrones (muestra de suelo después de la contaminación). Para la misma distribución de tamaño de grano y la misma densidad, se obtuvieron dos espectros utilizando las muestras de suelo, una que fue contaminada con una solución que contenía radionucleidos de baja energía y la otra con una solución con radionucleidos de alta energía. Por lo que se cuenta con cuatro espectros para elaborar una curva de calibración en todo el rango de energías. Para obtener una buena curva de calibración de eficiencia, la energía de las líneas de estos patrones debe estar en el rango de 46.5 keV - 1836 keV aproximadamente. Conociendo la concentración de actividad de la solución en una fecha certificada, suministrada por el fabricante, es posible calcular la actividad de la solución en la fecha de medición,  $A_o$ . La eficiencia,  $\eta$ , se calcula usando la ecuación

$$\eta = \frac{\text{Área} \cdot m}{A_o \cdot D_m \cdot t \cdot p} \quad (2.10)$$

Dónde

$\eta$ : eficiencia para el pico de energía considerado.

*Área*: número de conteos debajo del pico para la energía considerada. Antes de calcular este valor, se debe restar el fondo.

$m$ : masa total del estándar radiactivo.

$A_o$ : Actividad total del radionucleido en la solución estándar en la fecha de medición.

$D_m$ : masa del estándar incorporado a la muestra de suelo.

$t$ : tiempo de medición de muestra.

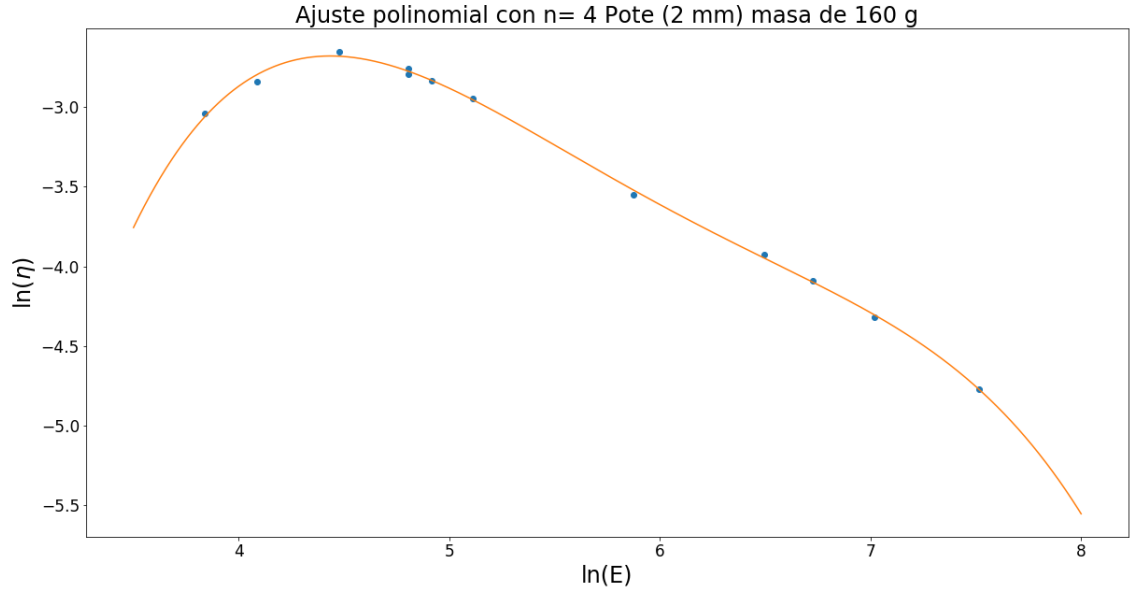


Figura 2.25: Ajuste polinomial a la función  $\ln(\eta)$  vs  $\ln(E)$

$p$ : probabilidad de emisión gamma.

El error de medida en la eficiencia se calcula con la ecuación de error de propagación

$$\Delta\eta = \eta * \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_m}{D_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Area}{Area}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_o}{A_o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2} \quad (2.11)$$

Después de calcular  $\eta$  para los picos correspondientes a los radionucleidos contenidos en las soluciones radiactivas (Figura 2.22), la eficiencia en función de la energía -  $\eta(E)$  - se transforma aplicando el logaritmo neperiano a las variables  $\eta$  y  $E$ . Mediante un ajuste polinómico obtenemos una curva de  $\ln(\eta)$  como función de  $\ln(E)$ . El grado de la curva polinómica se elige de acuerdo con la bondad del ajuste. La curva se muestra en la figura 2.25.

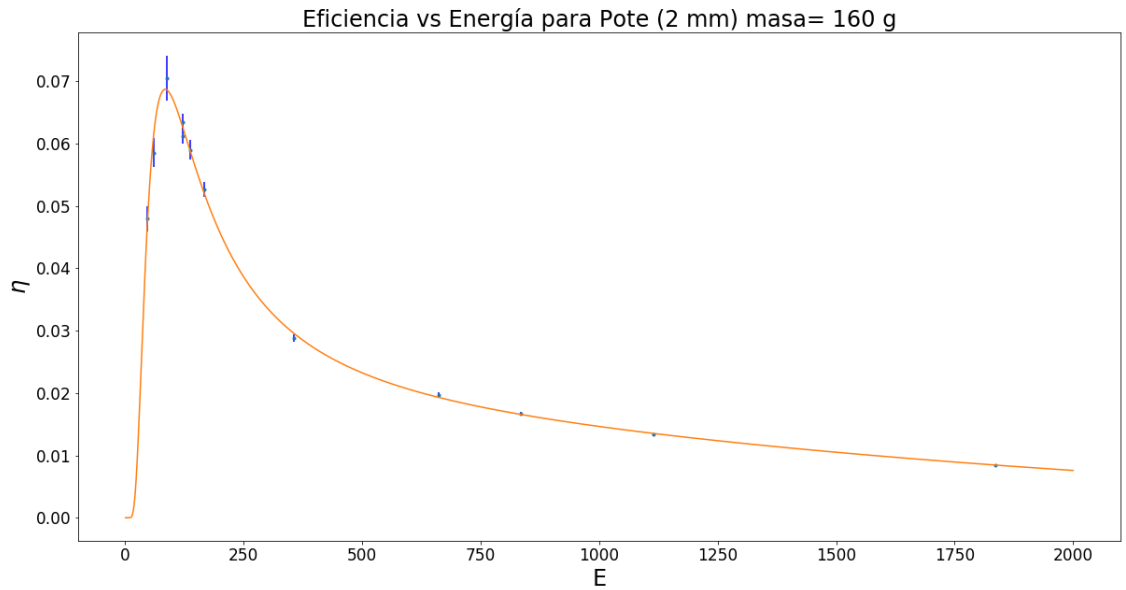


Figura 2.26: La relación eficiencia - energía para una densidad de suelo particular en geometría Pote.

A partir de la ecuación de ajuste, el siguiente paso es obtener la eficiencia en función de  $E$ . Se obtiene una curva como la que se muestra en la Figura 2.26. Finalmente, de todas las curvas de  $\eta(E)$  para distintas densidades de suelo, se obtienen curvas de eficiencia en función de la masa contenida en el volumen fijo de la geometría, es decir, densidad expresada como  $m_g$ ,  $\eta(m_g)$ . Las curvas resultantes se muestran en el capítulo 6, sección 6.1.1.

#### 2.4.4.2. Obtención de la curva de calibración en eficiencia usando Genie 2000

Para la misma distribución de tamaño de grano y geometría, se obtuvieron dos espectros para las muestras de suelo previas a contaminar con las soluciones radiactivas, uno para la muestra marcada como de baja energía y el otro para la muestra marcada como de alta energía. Estos espectros se guardaron como espectros de fondo. Después de la contaminación, se siguieron los mismos pasos teniendo así cuatro espectros. Usando el software Genie 2000 de Canberra que viene con el detector, después de restar los espectros de fondo, obtuvimos las curvas de calibración en eficiencia por separado, para energías bajas y altas. Luego, teniendo en cuenta la superposición en una región de las curvas, que se da para los picos de Co-57 (122.06

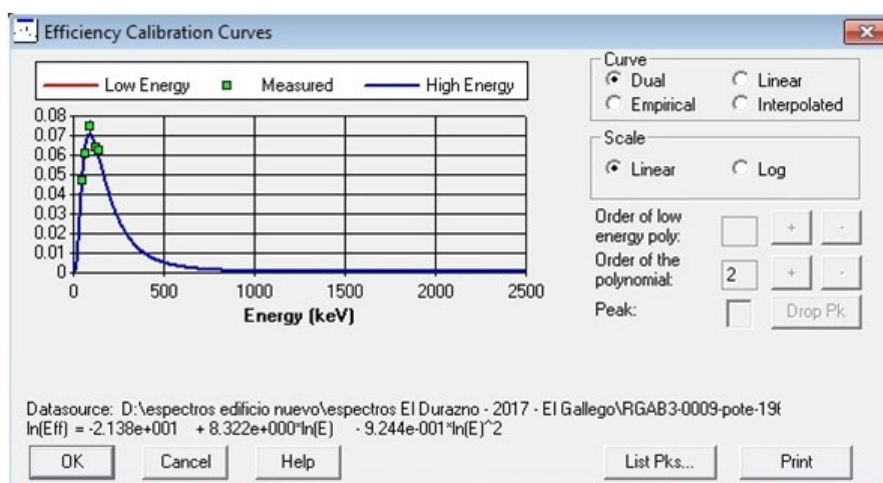


Figura 2.27: Primera etapa de calibración para bajas energías

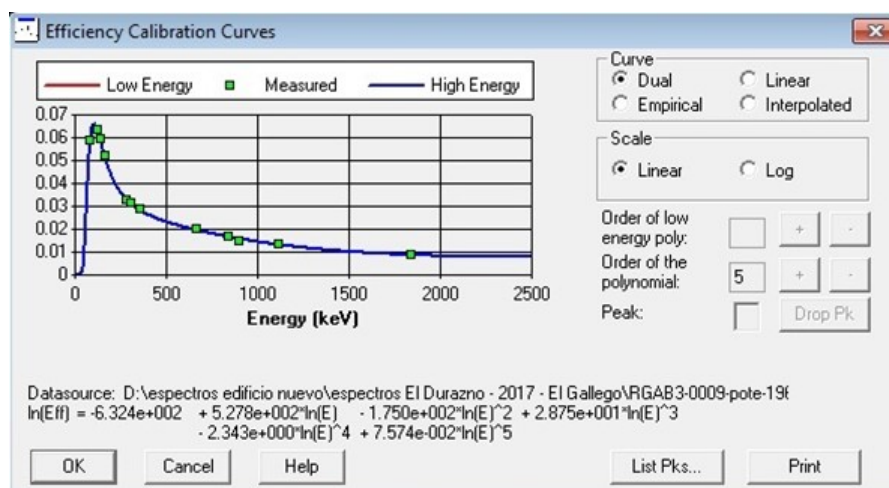


Figura 2.28: Segunda etapa de calibración para altas energías

y 136.47 keV), y haciendo un doble ajuste, obtuvimos la curva de calibración en eficiencia para todo el rango de energías de 46 keV a 1836 keV. El segundo ajuste se realizó después de tomar las eficiencias del ajuste de energías bajas y altas y la reincorporación de estos valores en Genie 2000. La Figura 2.27 muestra el ajuste para bajas energías obtenidas con Genie 2K para geometría de maceta de 150 g. La Figura 2.28 muestra el ajuste para altas energías obtenidas con Genie 2K para geometría de maceta de 150 g. y la Figura 2.29 muestra la curva completa, válida para todo el rango de energías obtenidas con doble ajuste, para una geometría Pote con una masa de 150 g.

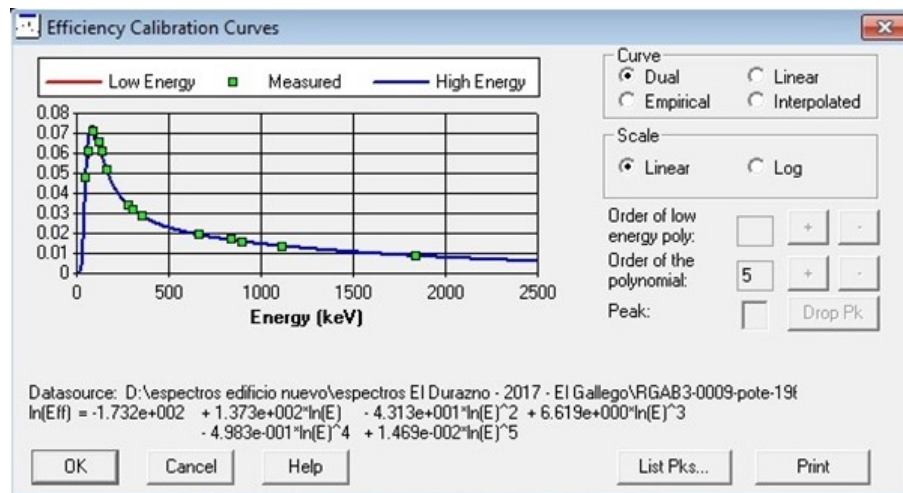


Figura 2.29: Unión de las 2 curvas calibración. Calibración válida para el rango de energías de 46 keV a 1836 keV.

## 2.5. Concentraciones de actividad de radionucleidos gamma en muestras de suelo: niveles de actividad en suelos de Argentina

En el Grupo de Estudios Ambientales del Instituto de Matemática Aplicada San Luis (GEA-IMASL) se han determinado concentraciones de actividad de los radionucleidos  $^{137}\text{Cs}$  y  $^7\text{Be}$  en distintas regiones de la provincia de San Luis. La tabla 2.2 muestran los distintos valores de inventarios de estos radionucleidos medidos en la provincia de San Luis. En la región central de Argentina los valores de inventario no superan los 700 Becquerel por metro cuadrado de suelo cuando se mide  $^{137}\text{Cs}$ , esto es debido a varias razones:

- La lejanía a la fuente de  $^{137}\text{Cs}$ , liberado a la atmósfera por los ensayos nucleares que se llevaron a cabo principalmente en el Hemisferio Norte;
- El tiempo transcurrido desde los ensayos nucleares que provocaron la liberación en la alta atmósfera de este radionucleido; Zapata (2007).
- La barrera física que representa la Cordillera de los Andes al pasaje de aerosoles. La misma ctúa como barrera natural para la precipitación y la circulación del viento, Por lo que hubo un mayor depósito de  $^{137}\text{Cs}$  en los territorios

chilenos (Montes et al. (2013)).

Lugar	Ubicación	Radionucleido	Inventario (Bq/m <sup>2</sup> )	Fecha de medición
El Suyuque	17 km al norte de la ciudad de San Luis	<sup>7</sup> Be	[630 - 1118]	2009-2010
El Dorado	48 km al sur de la ciudad de San Luis	<sup>137</sup> Cs	307 ± 80	2012
EEVM-INTA	7 km de la ciudad de Villa Mercedes	<sup>137</sup> Cs	500 ± 100	2010
Fraga	A 40 km al noroeste de Villa Mercedes	<sup>137</sup> Cs	460 ± 140	2010

Tabla 2.2: Tabla resumen de inventarios de <sup>137</sup>Cs y <sup>7</sup>Be medidos por el GEA-IMASL

En Argentina existen antecedentes en la determinación del inventario de <sup>137</sup>Cs en sitios de referencia. Bujan et al. (2003) encontró un inventario de  $1108 \pm 131$  Bq m<sup>2</sup> en el Partido de San Pedro (S30°50' O59°52') en la provincia de Buenos Aires. En la Plata Montes et al. (2013) determinaron un inventario de  $891 \pm 220$  Bq m<sup>2</sup>. Estos autores hicieron una comparación de los inventarios determinados en La Plata, como se puede ver en la figura 2.30, con los valores determinados en la región central de Argentina (Juri Ayub et al. (2007, 2008)), Chile (Schuller et al. (1997, 2004)) y Brasil (Correchel et al. (2005); Handl et al. (2008)) en función de la latitud y longitud. Como se puede ver en el la Figura 2.30(b), la cordillera de los Andes jugó un papel importante debido a la generación de mayores tasas de precipitación anual en el lado chileno de las montañas. Como resultado, hubo más depósitos de <sup>137</sup>Cs en los territorios chilenos; también es probable que los Andes funcionen como una barrera para Argentina y Brasil.

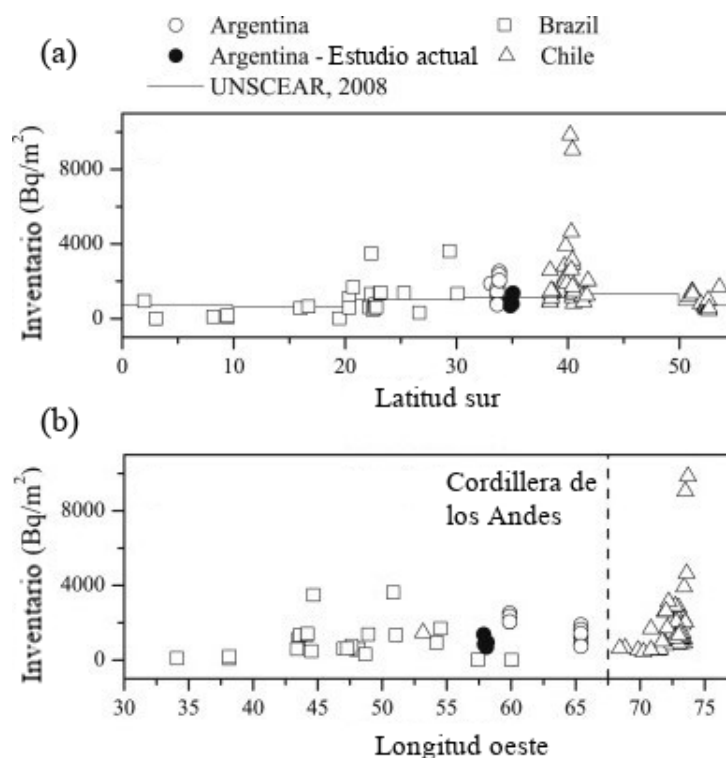


Figura 2.30: Comparación de inventarios  $^{137}\text{Cs}$  referidos a 1965 versus latitud sur (gráfico superior), e inventarios versus longitud oeste (gráfico inferior). Los datos de Chile se incluyen como triángulos abiertos, los de Brasil se presentan como cuadrados abiertos. Los círculos corresponden a datos de Argentina (símbolos sólidos: trabajo de Montes et al. (2013), círculos abiertos los demás autores que reportaron inventarios de  $^{137}\text{Cs}$ ). En la gráfica superior la línea continua representa las predicciones de UNSCEAR (UNSCEAR (2008)). En la gráfica inferior la línea vertical punteada representa la ubicación de la Cordillera de los Andes.

## Capítulo 3

# Aplicación de técnicas nucleares para evaluar el origen, la magnitud y el destino de sedimentos

### 3.1. Conceptos introductorios: el problema de la erosión. Origen, tipos, relevancia y dificultades de cuantificación

El ser humano ha sido dependiente del suelo durante toda su existencia, ya sea directa o indirectamente. Desde la producción de alimentos hasta la construcción de refugios para vivir. La industria forestal esta basada en la calidad de sus materias primas, los arboles, que son producto directo del suelo. Los cultivos de cereales y hortalizas son utilizados tanto para la alimentación del ser humano como para la cría de ganado destinado también a consumo humano. Incluso los hidrocarburos, el carbón y el gas natural son productos de la vegetación que creció en los suelos hace más de 400 millones de años. Podemos decir entonces que el ser humano es ineludiblemente dependiente del suelo. Y la continuidad del hombre en la Tierra está condicionada por el uso racional que se haga del suelo. Sin embargo la degradación que sufren los suelos se viene incrementando desde hace años. La degradación de los suelos afecta aproximadamente a 2 mil millones de hectáreas en todo el mundo ([Lal \(2001\)](#)) y la superficie de suelos degradados está aumentando rápidamente. La mayor



parte de esta degradación es causada por prácticas inadecuadas y pobres de manejo de suelos en la agricultura y la producción ganadera. Entre todos los procesos de degradación, tales como la acidificación de los suelos, la salinización y la pérdida de nutrientes, la erosión del suelo es, por mucho, el tipo más común de degradación de la tierra, representando el 84 % de las zonas afectadas, con más de tres cuartas partes de la superficie afectada ubicada en países en desarrollo ([IAEA \(2014\)](#)).

Actualmente es de gran preocupación estudiar y conocer los impactos que tiene la erosión del suelo en la productividad de los cultivos y el medio ambiente, como así también las medidas efectivas de conservación de suelos. Se ha generado, por lo tanto, una necesidad de obtener datos cuantitativos confiables sobre las tasas reales de erosión para llevar a cabo las estrategias de conservación de suelo apropiadas a cada situación. La búsqueda de nuevos enfoques para evaluar la erosión del suelo y complementar los métodos convencionales ha llevado al desarrollo de metodologías basadas en el uso de radionucleidos de depósito atmosférico (FRNs en inglés) como trazadores de erosión del suelo.

En los últimos años se ha incrementado la conciencia sobre la importancia ambiental de la relación entre la pérdida de suelo *in situ* por erosión y el destino de los sedimentos transportados por corrientes y ríos [Walling \(1983, 2005\)](#). Los problemas *in situ* incluyen la degradación general de la estructura del suelo, la reducción de la profundidad, la disminución de la fertilidad y la reducción de los rendimientos de los cultivos agrícolas. Los problemas lejos del lugar de erosión incluyen en gran parte los impactos de la contaminación de los sedimentos finos suspendidos en arroyos, lagos, embalses y estuarios [Zapata \(2007\)](#). Los impactos del aumento de sedimentos pueden incluir serios problemas para los recursos hídricos: la degradación de los hábitats acuáticos, incluyendo la sedimentación de las áreas de desove de los peces, la pérdida del almacenamiento de los embalses, el funcionamiento de los sistemas de drenaje y riego y la producción hidroeléctrica. Adicionalmente, la sedimentación de los canales de los ríos y puertos puede amenazar su navegabilidad. Además el sedimento fino juega un papel importante en el transporte de contaminantes y nutrientes, incluyendo el fósforo (P), carbono orgánico del suelo (SOC), herbicidas, pesticidas y metales pesados entre otros. La desorción de P a partir de sedimentos contaminados puede causar eutrofización cuando el sedimento alóctono entra en las

aguas receptoras. Algunos contaminantes pueden transformarse o concentrarse en los sedimentos durante el transporte o durante inundaciones.

En esta tesis se utilizan métodos basados en FRN y en técnicas complementarias, como la concentratación geoelemental en suelo para rastrear el movimiento de los sedimentos y evaluar la erosión en una cuenca hidrográfica que presenta diferentes usos del suelo.

En particular se estudia la aplicación de la técnica del cesio 137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) y del plomo 210 en exceso ( $^{210}\text{Pb}_{ex}$ ) para determinar las tasas de erosión en determinadas zonas de la cuenca. Para lo cual se llevó a cabo la correspondiente calibración y puesta a punto del sistema de detección de radiación gamma del Grupo de Estudios Ambientales (Instituto de Matemática Aplicada San Luis). La calibración del detector gamma implicó la elaboración de patrones en matriz de suelo propia (suelos tomados de San Luis) utilizando estándares certificados internacionalmente (ver capítulo 2).

### 3.1.1. Erosión en el Centro Oeste argentino: Antecedentes

Los procesos erosivos pueden ser naturales (erosión geológica) o acelerados. Son los segundos son los que truncan los suelos actuales y restan aptitud a las tierras. Estos procesos, según su origen, pueden manifestarse en dos formas eólica o hídrica. Los métodos, tanto para su estudio cartográfico como para apreciar su intensidad y sus efectos, han seguido lo indicado por organismos internacionales como FAO o los desarrollados y adecuados en el INTA. En la provincia de San Luis, reconocemos procesos erosivos de índole eólica, hídrica y una combinación de ambos. Es relativamente fácil establecer la existencia de estos fenómenos, pero no así evaluar su intensidad o sus efectos. De allí la necesidad de adoptar y adaptar escalas basadas en estimaciones del grado de cada tipo de erosión, ya sea en su faz actual como en su susceptibilidad. Todo el ámbito de la cuenca bajo estudio en esta tesis discurre en la pre sierra de San Luis sur, donde es posible encontrar pendientes muy marcadas y los suelos son profundos de alta fertilidad. La tala de árboles para habilitar tierras para cultivos, trajo como consecuencia severa erosión hídrica, de este modo han desaparecido las terrazas de los arroyos y ríos. Esto puede observarse claramente en el área de la cuenca del río Volcán. Parte del material erosionado

fue arrastrado rellenando de sedimentos el embalse Cruz de Piedra ([Peña Zubiate et al. \(2006\)](#)). Los suelos de esta zona, tienen como material originario un loess de textura franca, bien provisto de materia orgánica en los 25 cm superiores, y normalmente la pendiente tiene gradientes del 2 al 7 % en su porción colinada. Sin embargo se pueden encontrar pendientes más pronunciadas en algunos lugares. Las características principales son: alta susceptibilidad a la erosión hídrica, tienen tendencia al planchado y presentan capas densas en superficie o pisos de arado en el subsuelo. La rocosidad y pedregosidad es una limitante que condiciona la forma y tamaño de las áreas cultivadas. La sub-cuenca estudiada pertenece a la cuenca de El Volcán, dentro de ésta el sector más afectado por erosión corresponde a la mitad oriental de la cuenca, en particular, aquella localizada sobre la vertiente oriental del Río El Durazno (sitio de estudio), desarrollada íntegramente sobre la Planicie Loessoides Ondulada. Dicho sector presenta en la actualidad un gran desarrollo de la actividad agroganadera puesta de manifiesto en el alto grado de parcelamiento. [Ojeda \(2005\)](#) describe la zona en su tesis doctoral:

“El flanco oriental del río El Durazno presenta además características que favorecen el desarrollo de flujos erosivos debido a la presencia de pendientes con gradientes máximos promedio de 4°30' y longitudes efectivas que pueden superar los 100 metros. Además, los suelos son muy erodables debido a su textura franco arenosa, con 46 a 53 % de arena fina y muy fina, 35-41 % de limo, y bajos porcentajes de materia orgánica (1,3 a 1,7 %). La proximidad del área respecto al frente serrano origina un elevado régimen de precipitaciones. En el sector occidental de la cuenca El Volcan, donde predomina el paisaje serrano, las precipitaciones pueden ser aún mayores y en consecuencia desarrollan suelos con un contenido de materia orgánica algo más elevado, los que favorece el desarrollo de estructuras más estables y resistentes a la erosión..<sup>En</sup> la zona se estudio se encontró que los suelos de los primeros 24 cm son de textura franco y franco limoso. La zona estudiada presenta pendientes un poco más pronunciadas que las reportadas por el autor, con gradientes máximos que oscilan entre 5 y 8 °.

“La acción erosiva de los flujos superficiales puede presentar dos formas básicas: aquellos que actúan arealmente y contribuyen a la remoción de una capa de espesor relativamente uniforme de suelo, denominada erosión laminar (interill erosión), y

los que concentran su acción en canales como la erosión en surcos (rill erosión) y cárcavas (gully erosión). El primer grupo está integrado por los procesos de erosión por salpicamiento y de escorrentía superficial, en la forma de flujos poco profundos, de ancho teórico infinito, comúnmente denominados flujos laminares (sheet flows). El segundo grupo de procesos erosivos cubre aquellos producidos por flujos concentrados como los flujos de agua en canales pequeños que dan lugar a los *surcos* o aquellos de canales mucho mayores que dan lugar a las *cárcavas*. Un tercer tipo de flujo concentrando ha sido propuesto más recientemente asociado a las denominadas *cárcavas efímeras*, las cuales corresponden a rasgos erosivos más grandes que los surcos pero menores a las cárcavas tradicionales.<sup>A</sup> continuación el autor describe los avances que determinó en su tesis doctoral para cada tipo de proceso erosivo.

### **Erosión laminar**

“Las áreas donde la erosión laminar es más notable se encuentran en la zona de cabeceras del sector oriental de la cuenca del Rio Volcán.” La figura 3.1, permite establecer visualmente una clara relación entre los sectores de mayor actividad de erosión laminar y el carcavamiento. “En las imágenes del año 1968 se midió  $0,83 km^2$  de áreas bajo erosión laminar, mientras que en el 2003 se midieron solo  $0,28 km^2$ , dicha reducción puede estar asociada a una disminución de la actividad agrícola en la cuenca o a diferencias en la época de obtención de las imágenes según.<sup>En</sup> el área de estudio la actividad agropecuaria ha aumentado en el periodo mencionado por lo que es probable que la disminución en el valor de áreas bajo erosión laminar esté relacionado con la metodología empleada para su cálculo (uso de imágenes).

### **Surcos y cárcavas efímeras**

“Los rasgos lineales referidos a la erosión en surcos o cárcavas efímeras sumaban en 1968 unos  $23 km$ . aproximadamente. A ellos se adicionan  $1,3 km$  registrados en las imágenes del año 2003 con lo que se totaliza para ese año unos  $24,3 km$ .<sup>Este</sup> aumento de los surcos esta relacionado también con el crecimiento de la actividad ganadera en la zona de estudio.

### **Cárcavas**

“En el año 1968 las cárcavas permanentes afectaban unos  $3,19 km^2$  (3,97 %) de la cuenca del Rio Volcán ( $80,4 km^2$ , mientras que para el año 2003 dicha superficie había aumentado a  $3,38 km^2$  (4,2 %), registrándose así un aumento aproximado de

0,19  $km^2$  (0,24 %). Cerca del 80 % del cárcavamiento se encuentra concentrado en las unidades de la Planicie Loessoides Ondulada dentro de la subcuenca del río El Durazno. Allí las cárcavas desarrollan formas dendríticas y compuestas a expensas de la superficie de los valles fluviales incipientes, extendiéndose longitudinalmente en dirección preferencial NO-SE. Presentan longitudes variables entre 150 y 1900 m, con promedios de 400 m, mientras que las amplitudes varían de 10 a 100 m, con promedios de 40 m, y profundidades aproximadas entre 3 y 5 m, con máximos de 12 m..<sup>El</sup> gran número de cárcavas en la zona de estudio está en acuerdo con lo reportado por Ojeda en su investigación.

“En base a la superficie afectada por el cárcavamiento y a la estimación de una profundidad promedio de las mismas cercanas a los 4 m, se obtienen valores de pérdidas de suelo y sedimentos por 13.000.000  $m^3$ . Ello representaría aproximadamente unos 17.000.000 t de material removido. Cabe aquí señalar que además de los problemas ocasionados por el cárcavamiento en la cuenca del río El Volcán, junto a la cuenca del río Los Puquios, los sedimentos removilizados, han generado un importante grado de colmatación en el dique Cruz de Piedra. Ello ha traído aparejado un proceso de eutrofización (Tognelli et al. (1997)) y consecuente inutilización del embalse para el abastecimiento de agua a la ciudad de San Luis.”

## 3.2. Técnicas basadas en el uso de FRN para aproximar tasas de redistribución de suelo

### 3.2.1. Radionucleidos de Fallout: $^{137}Cs$ , $^{210}Pb_{ex}$ y $^7Be$

Los radionucleidos de depósito atmosférico (FRN en inglés) se han utilizado con éxito para cuantificar procesos de erosión y sedimentación. Las investigaciones relacionadas a los FRN utilizados para estos fines se incrementaron notablemente a partir de principios de la década del 70 (Walling (1998, 2000); Zapata (2002)). Se ha demostrado que este enfoque proporciona un método muy eficaz para cuantificar las tasas de erosión y sedimentación, y representa un complemento valioso para las técnicas de medición convencionales. Los radionucleidos de depósito atmosférico cesio-137 ( $^{137}Cs$ ), plomo-210 en exceso ( $^{210}Pb_{ex}$ ) y berilio-7 ( $^7Be$ ) se han

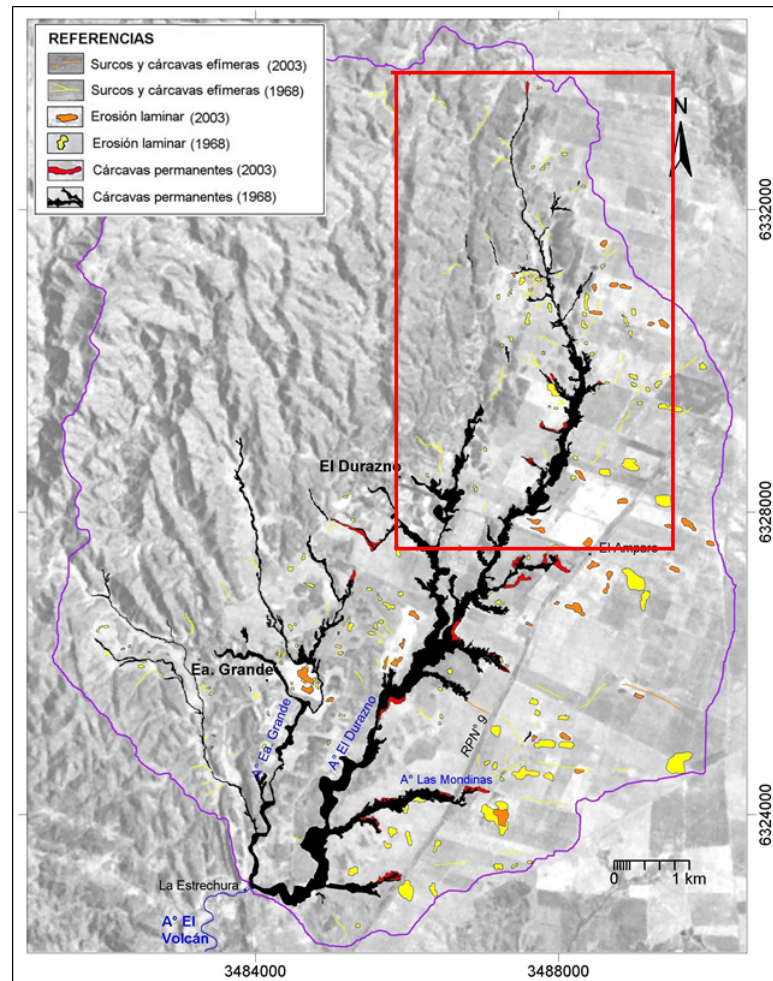


Figura 3.1: Rasgos erosivos de la cuenca alta del Río Volcán, Ojeda (2005). La zona de estudio marcada en color rojo.

utilizado con éxito como indicadores de la redistribución del suelo, porque llegan a la superficie de la tierra transportados con la lluvia, donde se fijan rápida y fuertemente a las partículas de sedimento por lo que puede considerarse que tienen un comportamiento no intercambiable en el medio (Livens and Baxter (1988); He and Walling (1996)). Su subsiguiente redistribución en el paisaje ocurre principalmente a través de procesos físicos y, por lo tanto, proporcionan trazadores muy efectivos de la redistribución del suelo y los sedimentos. El cálculo de las tasas de erosión y sedimentación se basa comúnmente en una comparación de la densidad superficial de actividad del FRN, llamado inventario, en puntos individuales del sitio que se desea estudiar con el inventario de una posición representativa “estable” cercana al lugar de estudio, conocida como el “sitio de referencia”, donde no se ha producido erosión ni sedimentación y el inventario del FRN refleja la entrada total del radionucleido y su desintegración radioactiva. Los datos sobre la redistribución del suelo para diferentes escalas temporales se pueden obtener utilizando una única campaña de muestreo, evitando así las costosas instalaciones y procedimientos que requieren el monitoreo de los sitios durante períodos prolongados. Además, las mediciones resultantes proporcionan datos que integran los efectos de todos los procesos que conducen a la redistribución del suelo, que con frecuencia no se pueden lograr utilizando métodos convencionales. Las tasas de erosión o sedimentación pueden estimarse utilizando modelos de conversión que definen la relación entre el aumento o la disminución entre los inventarios FRN del sitio de referencia y el sitio de estudio. Las tasas de erosión y sedimentación estimadas mediante mediciones de FRN se han validado con éxito en comparación con otros resultados obtenidos con métodos más convencionales como son las parcelas de erosión, los clavos de erosión, los modelos de erosión-sedimentación y análisis de la cantidad de sedimentos en cuencas hidrográficas (Porto et al. (2001, 2003)). Para aplicar el enfoque FRN se debe desarrollar una estrategia de muestreo adecuada, que implica la selección de áreas o sitios de muestreo representativos y el diseño del muestreo. Se requiere además información sobre las características del sitio (topografía, clima, propiedades del suelo y actividades agrícolas desarrolladas en el mismo).

Como todos los FRN mencionados son emisores gamma, se necesitan instalaciones de espectrometría gamma para determinar su concentración de actividad



(música) de los FRN. Las mediciones de las muestras de suelo se llevan a cabo mediante espectrometría gamma utilizando detectores HPGe, es deseable realizar las mediciones de estas muestras ambientales en equipos de bajo fondo o de ultra bajo fondo para obtener resultados con menor incerteza.

El cesio-137,  $^{137}\text{Cs}$ , es el FRN más usado como marcador. Se ha empleado bajo diferentes condiciones ambientales en diferentes partes del mundo (He and Walling (1996); Mabit et al. (2007); Sanders et al. (2010); Zhang et al. (2003)). Es un radionúclido artificial o antropogénico ( $t_{1/2} = 30,2 \text{ años}$ ), producto de las pruebas de termonucleares que tuvieron lugar desde mediados de la década de 1950 hasta principios de la década de 1970, o de accidentes nucleares (por ejemplo, Chernobyl). El  $^{137}\text{Cs}$  derivado los ensayos nucleares se liberó en la estratosfera y se distribuyó globalmente en la atmósfera de la tierra antes de ser depositado sobre su superficie, principalmente con la precipitación. La distribución espacial del radionucleido estuvo determinada por la ubicación de las pruebas nucleares, el patrón de circulación estratosférico y la cantidad de precipitación anual. Debido a que la mayoría de las pruebas nucleares se llevaron a cabo en el hemisferio norte y el intercambio de aire entre el hemisferio norte y sur es limitado, la contaminación del suelo por  $^{137}\text{Cs}$  derivado de los ensayos nucleares es considerablemente mayor en el hemisferio norte. El radionucleido muestra una clara zonificación latitudinal, con mayores concentraciones el hemisferio norte, donde los valores medidos son sustancialmente mayores que en el hemisferio sur. El patrón global de  $^{137}\text{Cs}$  indica que los depósitos oscilaron entre unos 160 y unos 3200  $\text{Bq m}^{-2}$ , dependiendo de la latitud (Garcia (1998)). En el hemisferio sur, los valores varían hasta unos pocos cientos, mientras que en el hemisferio norte pueden llegar hasta 3000  $\text{Bq m}^{-2}$ . Estos valores son suficientemente altos para las mediciones de espectrometría gamma; por lo tanto, el método  $^{137}\text{Cs}$  se puede utilizar prácticamente en todo el mundo. Los inventarios de  $^{137}\text{Cs}$  en el hemisferio sur todavía son medibles usando detectores apropiados y aumentando los tiempos de conteo. Las mediciones de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  se realizan comúnmente mediante espectrometría gamma utilizando un detector coaxial tipo P de germanio hiperpuro (HPGe), el pico de energía emitida por  $^{137}\text{Cs}$  se detecta en 661,9  $\text{keV}$ . Con el tiempo se reducen la concentración de este radionucleido por la desintegración radiactiva. En el futuro, el uso del método  $^{137}\text{Cs}$  en el hemisferio sur



será cada vez más difícil.

Las primeras pruebas de armas nucleares se realizaron en 1945, las concentraciones de  $^{137}\text{Cs}$  comenzaron ser detectables en 1954 y el registro más alto del depósito atmosférico se produjo en 1963. Durante la segunda mitad de la década de 1960, la intensidad de los depósitos disminuyó bruscamente. Luego, durante la década de 1970, la paulatina disminución continuó y durante la primera mitad de la década de 1980, los depósitos disminuyeron hasta el límite de detección.

El método de  $^{137}\text{Cs}$  se basa en los siguientes supuestos:

- los depósitos de  $^{137}\text{Cs}$  provenientes de la atmósfera (principalmente en forma de lluvia) se distribuyen homogéneamente en el paisaje y están fuertemente ligadas a los coloides del suelo en la capa superior del mismo;
- no se lixivia significativamente por el agua;
- su migración es producto de procesos físico-químicos;
- su absorción por las plantas es, en general, insignificante;
- se mueve sólo como resultado de los procesos mecánicos que movilizan las partículas del suelo a las que está unido.

En el campo, aparte de las áreas urbanas, la erosión es, por mucho, el proceso mecánico más importante entre los procesos de redistribución de suelo. El método de  $^{137}\text{Cs}$  puede servir como evaluación de los principales procesos de erosión, causados por el agua, el viento y la labranza. La mayoría de los procesos de erosión contribuyen a la redistribución de  $^{137}\text{Cs}$  y esta redistribución se puede cuantificar con las tasas de erosión.

Para suelos que no han sido perturbados, en general, se encuentra que la distribución vertical de  $^{137}\text{Cs}$  decrece exponencialmente con la profundidad en el caso de depósitos recientes (¡5 años). Luego, con el paso del tiempo y debido al natural proceso de migración vertical, el máximo de la concentración se encuentra en capas más profundas y la forma del perfil es adecuadamente aproximado por una distribución gaussiana. Los perfiles típicos de concentración de  $^{137}\text{Cs}$  son similares a los que se muestran en la figura 3.2(a).

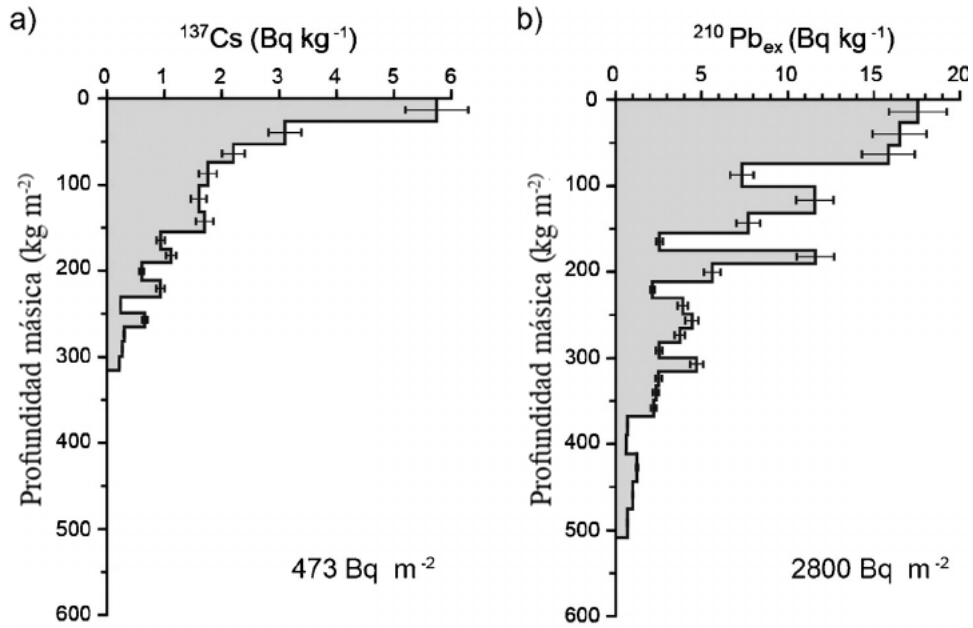


Figura 3.2: Perfiles típicos de la concentración vs profundidad de <sup>137</sup>Cs (a) y <sup>210</sup>Pb (b) en el sitio de referencia (Porto et al. (2013)).

El plomo-210, <sup>210</sup>Pb, es un radioisótopo geogénico natural ( $t_{1/2} = 22,3$  años) que forma parte de la serie de decaimiento del uranio-238. El <sup>210</sup>Pb se origina por el decaimiento de <sup>226</sup>Ra, que se encuentra en la mayoría de los suelos y rocas. Este primero decae a <sup>222</sup>Rn (radón), un gas de corta vida media ( $t_{1/2} = 3,8$  días). La mayor parte de este <sup>222</sup>Rn decae a <sup>210</sup>Pb en el mismo suelo, produciendo lo que se conoce como <sup>210</sup>Pb<sub>soportado</sub>, que está esencialmente en equilibrio con el <sup>226</sup>Ra del suelo. Por lo tanto, <sup>226</sup>Ra y <sup>210</sup>Pb existen naturalmente en el suelo y las rocas. Sin embargo, parte del <sup>222</sup>Rn se difunde hacia arriba en la atmósfera, donde decae rápidamente a <sup>210</sup>Pb. Este <sup>210</sup>Pb se deposita atmosféricamente y, dado que no está en equilibrio con el <sup>226</sup>Ra del suelo, comúnmente se denomina <sup>210</sup>Pb no soportado o en exceso, <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>, para distinguirlo del <sup>210</sup>Pb soportado en el suelo, que está en equilibrio con el padre <sup>226</sup>Ra. En contraste con los depósitos atmosféricos de <sup>137</sup>Cs, los de <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> son esencialmente constantes a través del tiempo debido a su origen natural. Esta característica se evidencia en la forma del perfil de actividades de <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> en suelos no cultivados. El perfil es de forma exponencial con una profundidad de penetración superior a la de <sup>137</sup>Cs (Price (1991)) y en ocasiones inferior (Wallbrink and Murray (1996a)). En la Figura 3.2 (b) se muestra un perfil de actividades de <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> típico. La distribución espacial global de <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> se caracteriza por una

variabilidad apreciable, debido al predominante movimiento de masas de aire. A escala global, se informa que los depósitos anuales de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  varían de 23 a 367  $\text{Bq m}^{-2}$  por año (Mabit et al. (2008)).

Cuando se utiliza el  $^{210}\text{Pb}$  para investigar procesos de redistribución del suelo, se deben determinar tanto el contenido de  $^{210}\text{Pb total}$  como el de  $^{226}\text{Ra}$ , para calcular el  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ . Después del tratamiento previo estándar y antes de medir en el detector, las muestras de suelo deben sellarse en recipientes herméticos y almacenarse durante al menos 21 días para asegurar que la muestra llaga a condición de *equilibrio secular* (ver explicación en el apendice A.1) entre  $^{226}\text{Ra}$  y su hija  $^{222}\text{Rn}$ . La actividad de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  en muestras de suelo y sedimento se determina al medir tanto el  $^{210}\text{Pb}$  como el  $^{226}\text{Ra}$ . Dado que  $^{210}\text{Pb}$  se cuenta en la línea de energía de 46,5  $\text{keV}$ , no se puede emplear un detector gamma estándar (que si pueden medir  $^{137}\text{Cs}$ ), por el rango de energía requerido (muy bajas energías). Generalmente se usa un detector coaxial de HPGe tipo N con un rango de energía de 3  $\text{keV}$  – 10  $\text{MeV}$ , o un detector de HPGe tipo P de rango extendido (XtRa) (ver figura 2.15). La cantidad de  $^{210}\text{Pb}$  en exceso,  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ , se determina restando la componente de  $^{210}\text{Pb}$  soportada en equilibrio secular con  $^{226}\text{Ra}$ , a la actividad total de  $^{210}\text{Pb}$  (Zapata (2002)). La actividad total de  $^{210}\text{Pb}$  de las muestras se midió en 46,5  $\text{keV}$ , y la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  se obtiene al medir la actividad de su hija  $^{214}\text{Pb}$  en 351,9  $\text{keV}$ , una vez que se alcanza el equilibrio secular entre estos dos radionucleidos. El equilibrio secular se alcanza luego de aproximadamente 5 vidas medias del radionucleido de mayor vida media de la cadena entre  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{214}\text{Pb}$ . En este caso es el  $^{222}\text{Rn}$  con una vida media de 3,8 días, por lo que el equilibrio secular se alcanza luego de aproximadamente 19 días. En la figura 3.3 se muestra la cadena completa de desintegración. Esta metodología implica que la muestra este perfectamente sellada para impedir el escape del gas  $^{222}\text{Rn}$ . Luego de este tiempo la actividad de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  se obtiene de la resta de las actividades del  $^{210}\text{Pb total}$  y el  $^{214}\text{Pb}$  en equilibrio secular con  $^{226}\text{Ra}$ .

$$A_{210\text{Pb}_{ex}} = A_{210\text{Pb}} - A_{214\text{Pb}} \quad (3.1)$$

Este mecanismo indirecto para determinar la actividad de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  aumenta los posibles errores asociados con la medición y da como resultado una baja precisión para la estimación final de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ .

El berilio-7,  $^7\text{Be}$ , es un radionucleido de origen cosmogénico (natural) produ-

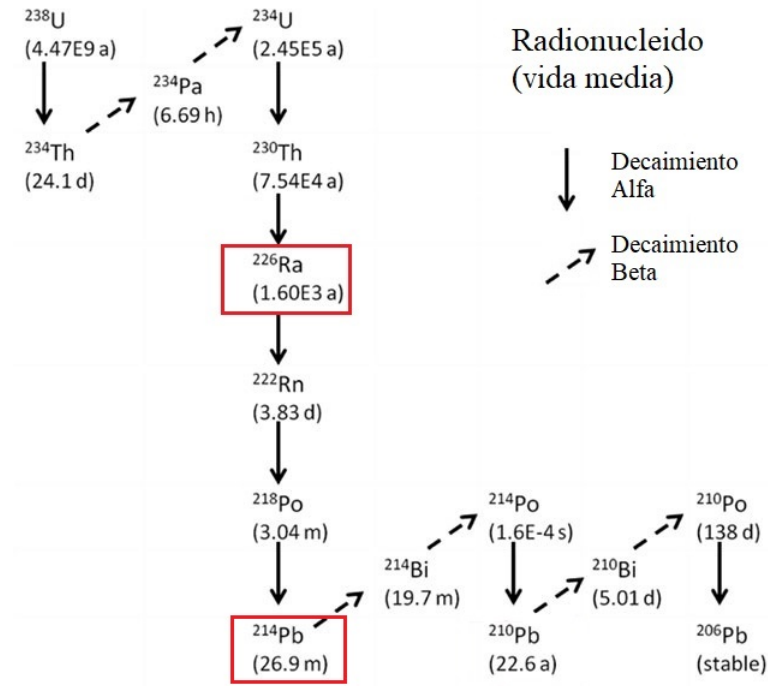


Figura 3.3: Cadena de desintegración radiactiva del  $^{238}\text{U}$ . En cuadro rojo los radionucleidos que deben estar en equilibrio secular para el cálculo de la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  no soportado.

cido en la atmósfera superior por la espalación de rayos cósmicos con nitrógeno y oxígeno. Se han observado variaciones temporales en la concentración de  $^7\text{Be}$  en la atmósfera inferior y se han atribuido a la influencia de las variaciones en la tasa de intercambio de aire entre la estratosfera y la troposfera (Feely et al. (1989)) como también a la actividad solar (Kikuchi et al. (2009)). Este radionucleido tiene una vida media muy corta ( $t_{1/2} = 53,3$  días) comparado con  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}$ , por lo que posee un gran potencial para investigar procesos de erosión que ocurren en escalas de tiempo más cortas, como lo son eventos de tormentas individuales o períodos cortos de lluvia intensa. Además proporciona una oportunidad para evaluar la efectividad en los cambios en el tipo de cultivo o prácticas de labranza. El  $^7\text{Be}$  generalmente se fija rápidamente en los primeros milímetros del suelo y rara vez se encuentra en profundidades mayores que 3 cm. Por su corta vida media no hay tiempo suficiente para que se mueva más profundamente en el suelo. Los ejemplos de la distribución vertical de  $^7\text{Be}$  en el suelo indican que las concentraciones de  $^7\text{Be}$  pueden limitarse a una profundidad de aproximadamente 2 cm y esta actividad disminuye rápidamente y en forma exponencial con la profundidad. La actividad del radionucleido se puede determinar fácilmente utilizando un detector HPGe tipo P midiendo la cuentas en

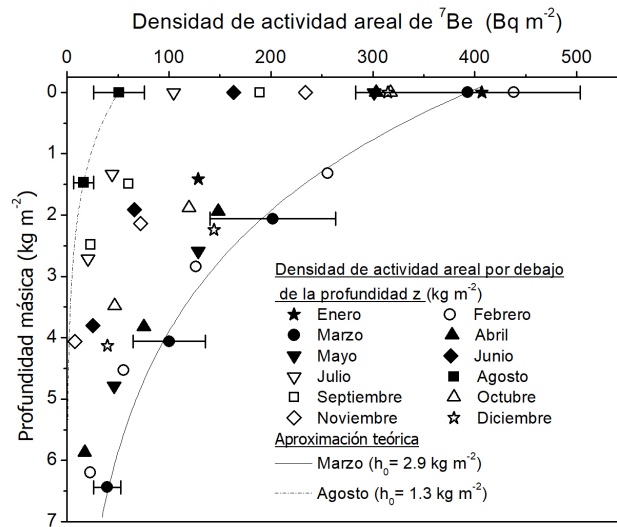


Figura 3.4: Densidad de actividad areal de  ${}^7\text{Be}$  en función de la profundidad másica para varios meses (Lohaiza et al. (2014))

el pico de  $477,6 \text{ keV}$ . El potencial para determinar las tasas de erosión asociadas con eventos individuales e investigar la efectividad de las diferentes prácticas de conservación del suelo representan las principales ventajas de  ${}^7\text{Be}$  sobre el cálculo de las tasas de erosión a largo plazo que proporcionan  ${}^{137}\text{Cs}$  y  ${}^{210}\text{Pb}_{ex}$ . En la provincia de San Luis se ha investigado tanto el depósito de  ${}^7\text{Be}$  húmedo como el seco, los inventarios en sitios no cultivados y se han calculado tasas de erosión utilizando este radionucleido. (Juri Ayub et al. (2012,?); Lohaiza et al. (2014); de Rosas et al. (2018)). En la figura 3.4 se muestra un perfil de actividades de  ${}^7\text{Be}$  en suelos de la provincia de San Luis.

Existe vasta información sobre las propiedades, ventajas y desventajas de cada uno de los FRN resumidamente explicados en estos párrafos. Son buenas guías para obtener esta información el manual elaborado por Zapata (2002) y el TECDOC elaborado por IAEA (2014).

### 3.2.1.1. Preparación de muestras

La recolección de las muestras de suelo, generalmente se realiza en dos formas: a) Todo un bloque de suelo de profundidad definida y b) perfil de suelo cortado en secciones, de este último se obtiene información sobre la distribución del radionuclei-

do en la profundidad. En la Figura 3.5 se muestran fotos de estas dos metodologías. La preparación de la muestra y el tratamiento previo son simples y similares para cada uno de los radionúclidos mencionados anteriormente. Los pasos incluyen:

- Pesar la muestra húmeda.
- Las muestras de suelo comúnmente se secan al horno o al aire, el objetivo de este paso es deshidratar las muestras de suelo. IAEA (2014) recomienda secar a 60°C por 48 horas.
- Pesar nuevamente la muestra. De esta forma se puede obtener el porcentaje de humedad que tenía la muestra en campo.
- Desagregar ligeramente la muestra
- Homogeneizar la muestra. En el laboratorio de GEA-IMASL se homogeneizan las muestras de suelo en forma manual durante 40 minutos.
- Tamizar con tamiz de  $< 2\text{ mm}$ .
- Envasar una alícuota de la muestra en el contenedor seleccionado por el laboratorio de espectrometría gamma. Sellar según especificaciones del laboratorio que hace las mediciones.

### 3.2.2. Sitio de Referencia para FRN: Propiedades e Importancia

La evaluación de las tasas de redistribución de suelo se basa comúnmente en una *comparación* de los inventarios (actividad total de un determinado radionucleido por unidad de área) medidos en puntos del sitio que se desea estudiar, con una estimación del inventario que represente el ingreso acumulado debido al depósito atmosférico de un FRN (como por ejemplo  $^{137}\text{Cs}$  o  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ ). Considerando que la estimación de este inventario acumulado, raramente está disponible en el mismo sitio que se desea estudiar, el inventario del ingreso acumulado, generalmente se establece calculando el inventario en sitios estables adyacentes, donde no ha ocurrido erosión ni sedimentación. Entonces se define como sitio de referencia a un sitio no



Figura 3.5: Formas de muestreo que se utilizaron en esta tesis. La imagen superior corresponde a el muestreo del cilindro completo de suelo. La imagen inferior corresponde al perfil cortado en secciones.

perturbado donde no se ha producido erosión ni sedimentación, de modo que el inventario del FRN de interés representa el depósito original disminuido sólo por la desintegración radioactiva. Estos sitios estables se seleccionan en superficies planas donde no se producen escorrentía de agua ni la erosión del suelo asociada a la misma. Las ubicaciones del sitio de referencia más adecuadas son las zonas algo elevadas, como terrazas o mesetas. Las posiciones más bajas del paisaje, en muchos casos no son adecuadas porque pueden verse afectadas por sedimentación, como valles o llanuras aluviales. Si no hay otra alternativa que seleccionar el sitio de referencia en un valle, es de suma importancia contar con información confiable sobre la historia de posibles inundaciones. Un esquema de la ubicación del sitio de referencia se muestra en la figura 3.6.

La selección de los sitios de referencia para estudios con  $^{137}\text{Cs}$  y/o  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  debe guiarse por los siguientes principios:

- El sitio de referencia ideal no ha experimentado pérdida de suelo ni depósito de sedimentos; el inventario refleja sólo los aportes atmosféricos del radionúclido específico y su decaimiento radiactivo a través del tiempo. Los sitios planos que

no reciben flujos de zonas ascendentes adyacentes son las ubicaciones idóneas.

- El sitio de referencia ideal ha estado bajo una cobertura vegetal continua durante el período de depósito atmosférico del FRN de interés. El contacto con el propietario es crítico para establecer el historial de perturbaciones del sitio.
- Lo mejor es la cobertura de pasto perenne y/o pastos bajos. La variación espacial del depósito de FRN es mayor en los sitios boscosos (Sutherland (1996)).
- Las áreas protegidas tales como parques, áreas ceremoniales o cementerios se usan comunmente como sitios de referencia.
- El sitio de referencia debe ubicarse lo más cerca posible del sitio a estudiar. Se recomienda no más de 1 km de distancia entre los sitios de referencia y de estudio (IAEA (2014)).
- Para estudios a escala regional, se deben usar múltiples sitios de referencia para determinar si se produjo una variación en el inventario dentro de la región.
- El inventario en cualquier sitio dado debe compararse con los datos de inventarios de referencia disponibles de zonas cercanas o a nivel nacional.

Para una aplicación exitosa del método, una selección adecuada del sitio de referencia es crucial. El muestreo debe comenzar con un muestreo de perfiles de suelo, que se realiza para determinar la distribución del contenido del FRN; las siguientes muestras pueden obtenerse en bloque hasta la profundidad de penetración del radionucleido, siguiendo los diseños de cuadrícula o múltiples transectas.

El número de puntos a considerar para obtener el inventario de referencia como promedio de los mismos depende del error con el que se desee trabajar, Sutherland (1996) propuso la fórmula:

$$n' = \left[ \frac{t_{(\alpha, n-1)} \cdot CV}{AE} \right]^2 \quad (3.2)$$

donde  $t$  es el valor  $t$  de Student para  $\alpha = 0,10$  (90 % de confianza), con  $n - 1$  grados de libertad,  $CV$  es el coeficiente de variación (en fracción decimal) que se define como la desviación estándar dividido la media aritmética y  $AE$  es el error



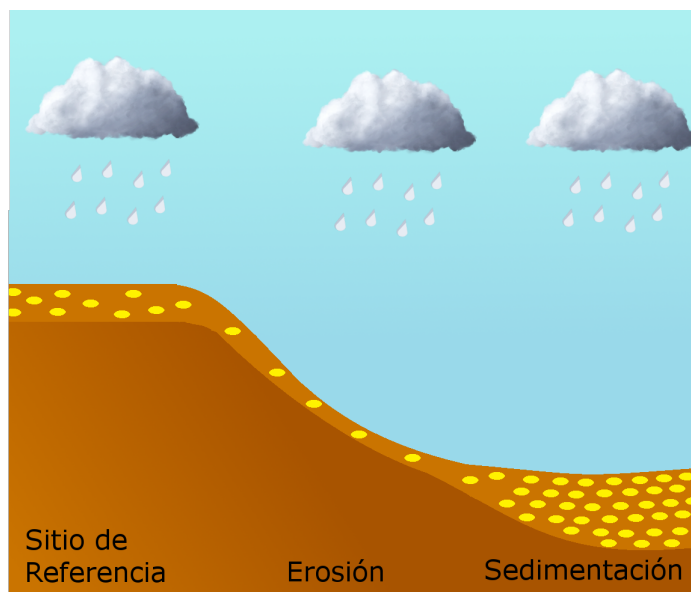


Figura 3.6: Esquema de la ubicación del sitio de referencia, un sitio de erosión y un sitio de sedimentación. Los puntos amarillos representan el FRN en estudio:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  o  $^7\text{Be}$ .

admisible (fracción decimal), con un valor de 0,10. La determinación de  $n'$  puede compararse con  $n$ , la cantidad de muestras realmente recolectadas y determinar si es necesario recolectar más muestras en el sitio de referencia. Los valores de  $n'$  determinados a partir de la ecuación 3.2 se consideran como la “mejor estimación” del número mínimo de muestras necesarias.

El valor del inventario de referencia calculado como el promedio de los inventarios de los puntos de la grilla en el sitio de referencia pueden ser comparados con los valores estimados por Walling et al. (2014) en el paquete de software creado para Excel, para lo cual son necesarios los parámetros: longitud, latitud y precipitación anual del área bajo investigación.

### 3.2.3. Sitio de Estudio

El propósito principal de la evaluación de la erosión con el método de los FRN es proporcionar la información necesaria para la identificación de las áreas de “puntos calientes” de erosión y poder determinar medidas de conservación de suelo. Para cada estudio, se debe formular el objetivo principal que se desea alcanzar. Antes de seleccionar el sitio de estudio, se debe investigar si la erosión es activa en el lugar. Se pueden observar fenómenos de erosión (como por ejemplo barrancos o surcos de escorrentía) y se debe entrevistar a los agricultores o propietarios del sitio, que estén

familiarizados con el área. Es útil seleccionar un área de estudio donde se pueda acceder a los datos climáticos básicos, estén disponibles los datos topográficos para el DEM (modelo de elevación digital) y se conozca el historial de uso de la tierra. De ser posible, es valioso obtener información de algún estudio de suelos previo en la zona. El sitio de estudio seleccionado no debe ser demasiado grande para disminuir la heterogeneidad y complejidad de los procesos. El tamaño del área de estudio dependerá también de la disponibilidad del personal para el muestreo. Podríamos ordenar los pasos a seguir para la selección de un sitio de estudio del siguiente modo:

1. verificar e interpretar la información recopilada.
2. completar la información geográfica, climática, del suelo y del uso de la tierra necesaria.
3. evaluar hasta qué punto la zona fue (o esta siendo) perturbada por actividades antrópicas.
4. identificar posibles sitios de referencia.

La última tarea es muy importante, ya que si no hay un sitio de referencia adecuado cerca del sitio de estudio, se debe considerar la selección de otras ubicaciones para el sitio de estudio.

### 3.2.4. Modelos de conversión

Como se mencionó anteriormente, el método se basa en la comparación de inventarios de FRN. Si el sitio estudiado contiene un inventario menor que el sitio de referencia, esto implica que el sitio estudiado está erosionado. Por el contrario si su inventario es mayor, el sitio presenta sedimentación. Esta simple relación se interpreta mediante modelos de conversión, que nos transforman las diferencias entre los inventarios en tasas de erosión y sedimentación del suelo, en función de las características del sitio estudiado y el tiempo transcurrido desde el depósito hasta las medidas.

Al revisar los diferentes modelos que podrían usarse para convertir las mediciones en estimaciones de tasa de erosión o de sedimentación, se puede hacer una

distinción importante entre los suelos cultivados y los suelos no cultivados. Esta distinción se hace necesaria y esta vinculada a la distribución vertical del inventario en el perfil del suelo. En el caso de un suelo cultivado y que previamente fue arado, es esperable las capas de suelo hasta la profundidad de arado esten bien mezcladas y, por lo tanto, el contenido de FRN distribuido uniformemente en esta capa. En contraste, en suelos no cultivados, es probable que se concentre el radionucleido cerca de la superficie debido al depósito atmosférico. Usualmente en estos suelos, la proporción mayor del inventario de FRN está contenida dentro de los 10-15 cm superiores. Por lo tanto, es probable que la pérdida de una proporción dada del inventario refleje una tasa de erosión mayor para un suelo cultivado que para un suelo no cultivado, ya que, en este último caso, la mayoría se concentrará cerca de la superficie. Igualmente, es probable que el contenido del FRN en el suelo erosionado sea mucho más variable en el caso de suelos no cultivados al no existir la homogeneización que provoca el arado y dependerá de la profundidad de la erosión. Esto debe tenerse en cuenta al estimar las tasas de sedimentación.

La información completa sobre los modelos de conversión considerando los suelos cultivados y no cultivados se puede encontrar en el Manual “Handbook for the Assessment of Soil Erosion and Sedimentation Using Environmental Radionuclides” de Filipe Zapata ([Zapata \(2002\)](#)).

Se presenta a continuación el modelo de difusión y migración (suelos no cultivados) haciendo referencia al  $^{137}\text{Cs}$ , ya que el modelo fue creado para ser utilizado con este radionucleido y fue posteriormente adaptado para ser usado con  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  o  $^7\text{Be}$ .

### El Modelo de Difusión y Migración (D&M)

Si bien el modelo de distribución del perfil ([Walling and Quine \(1990\)](#); [Zhang et al. \(1990\)](#)) se puede usar para obtener estimaciones aproximadas de la erosión del suelo o las tasas de sedimentación para suelos no cultivados, un enfoque más realista debe considerar el comportamiento de la distribución de profundidad dependiente del tiempo, que refleje el ingreso temporal del  $^{137}\text{Cs}$  y la redistribución progresiva de  $^{137}\text{Cs}$  en el perfil del suelo después del depósito atmosférica. En muchas situaciones, la redistribución de  $^{137}\text{Cs}$  en suelos no cultivados se puede describir utilizando un modelo de difusión y migración unidimensional caracterizado por un coeficiente de

	Areas Cultivadas	Pastizales Naturales
	Modelo proporcional	
$^{137}Cs$	Modelo de balance de masa simplificado	Modelo de la distribución del perfil
	Modelo de balance de masa	Modelo de difusión y migración.
	Modelo de balance de masa con labranza	
$^{210}Pb_{ex}$	Modelo de balance de masa	Modelo de difusión y migración
	Modelo de balance de masa con labranza	
$^7Be$	Modelo de la distribución del perfil	Modelo de la distribución del perfil

Tabla 3.1: Lista de los modelos de conversión más utilizados según el FRN elegido y las condiciones del sitio de estudio.

difusión y una velocidad de convección efectivos (cf. [Pegoyev and Fridman \(1978\)](#); [Reynolds et al. \(1982\)](#); [He and Walling \(1997\)](#)). Por ejemplo, en algunas situaciones, el perfil de profundidad de  $^{137}Cs$  en suelos sin cultivar muestra un pico de concentración máxima ubicado debajo de la superficie del suelo. La variación de la concentración de  $^{137}Cs$ ,  $C_u(t)$  ( $Bqkg - 1$ ) en el suelo con el tiempo  $t$  (años) puede aproximarse como:

$$C_u(t) \approx \frac{I(t)}{H} + \int_0^{t-1} \frac{I(t')e^{-R/H}}{\sqrt{D\pi(t-t')}} e^{-\nu^2(t-t')/(4D)-\lambda(t-t')} dt' \quad (3.3)$$

dónde:  $D$  = coeficiente de difusión ( $kg^2 m^{-4} y^{-1}$ );  $\nu$  = velocidad de convección descendente de  $^{137}Cs$  en el perfil del suelo ( $kg m^{-2} y^{-1}$ ).  $R$  = tasa de erosión ( $kg m^{-2} y^{-1}$ );  $\lambda$  = constante de desintegración para  $^{137}Cs$  ( $y^{-1}$ );  $I(t)$  = flujo de depósito anual de  $^{137}Cs$  ( $Bq m^{-2} y^{-1}$ ).

Para un punto de erosión, si se supone que la erosión laminar es el proceso dominante, entonces la tasa de erosión  $R$  se puede estimar a partir de la reducción en el inventario de  $^{137}Cs$ ,  $A_{ls}(t)$  ( $Bq m^{-2}$ ) (definido como el inventario de referencia de  $^{137}Cs$   $A_{ref}$  menos el inventario medido del  $^{137}Cs$   $A_u$  ( $Bq m^{-2}$ )) y la concentración de  $^{137}Cs$  en la superficie del suelo  $C_u(t)$  de la ecuación 3.3 de acuerdo con:

$$\int_0^t PRC_u(t')e^{-\lambda(t-t')} dt' = A_{ls}(t) \quad (3.4)$$

donde  $P$  es el factor de corrección por tamaño de partícula. Para una zona de sedimentación, la tasa de sedimentación  $R'$  se puede estimar a partir de la concentración

de  $^{137}\text{Cs}$  del sedimento depositado  $C_d(t')$  y el exceso de inventario de  $^{137}\text{Cs}$   $A_{ex}(t)$  (definido como el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  medido  $A_u$  menos el inventario de referencia  $A_{ref}$ ) utilizando la siguiente relación:

$$R' = \frac{A_{ex}}{\int_{t_0}^t C_d(t')e^{-\lambda(t-t')}dt'} = \frac{A_u - A_{ref}}{\int_{t_0}^t C_d(t')e^{-\lambda(t-t')}dt'} \quad (3.5)$$

donde  $C_d(t')$  se puede calcular a partir de:

$$C_d(t') = \frac{1}{\int_S R dS} \int_S P' P C_u(t') R dS \quad (3.6)$$

*Ventajas y limitaciones:* el modelo de difusión y migración descripto aquí toma en cuenta el comportamiento dependiente del tiempo tanto del aporte de  $^{137}\text{Cs}$  como de su redistribución posterior en el perfil de suelo y, por lo tanto, representa una mejora con respecto al modelo de distribución del perfil presentado previamente. Sin embargo, para usar este modelo, se necesita más información sobre el comportamiento de  $^{137}\text{Cs}$  en suelos no cultivados. El cálculo aproximado del coeficiente de difusión y la velocidad de convección efectivos se explican en la siguiente sección.

### 3.2.5. Modelado del transporte vertical de $^{137}\text{Cs}$ en Suelo

Es posible modelar la evolución en tiempo y profundidad de la distribución de  $^{137}\text{Cs}$  en el suelo aplicando el modelo de ecuación de convección-dispersión (CDE) propuesto por [Bossew and Kirchner \(2004\)](#). El mismo está basado en la ecuación de transporte difusivo-convectivo (3.7), la ecuación de la continuidad (3.8) y la ecuación de interacción (sorción)(3.9):

$$J(x, t) = -D' \frac{\partial C_L(x, t)}{\partial x} + \nu' C_L(x, t) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x} - \lambda C(x, t) \quad (3.8)$$

$$C_s(x, t) = k_d C_L(x, t) \quad (3.9)$$

Y teniendo en cuenta la siguiente transformación:

$$\begin{aligned} D &= D' / R_d \\ \nu &= \nu' / R_d \end{aligned} \quad (3.10)$$

Donde  $R_d$  es un factor de retardo que depende del contenido de agua del suelo y de la sorción del suelo.  $D$  y  $\nu$  se llaman coeficiente de dispersión efectivo y velocidad de convección aparente, respectivamente.

La solución de este modelo para cuando el ingreso del radionucleido es en forma de pulso es la ecuación (3.11):

$$C(x, t) = J_0 e^{-\lambda t} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-(x-\nu t)^2/(4Dt)} - \frac{\nu}{2D} e^{\nu x/D} \operatorname{erfc} \left( \frac{\nu}{2} \sqrt{\frac{t}{D}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (3.11)$$

Sin embargo existe una aproximación más sencilla y bastante utilizada (3.12). Esta aproximación es apropiada para cuando se cumple la condición:  $t \gg 2D/\nu^2$ .

$$C(x, t) = C_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-(x-\nu t)^2/4Dt} \quad (3.12)$$

Para modelar el transporte vertical de  $^{137}\text{Cs}$  en el suelo es necesario conocer los parámetros  $D$  y  $\nu$ . El coeficiente de Difusión efectiva ( $D$ ) y la velocidad de convección aparente  $\nu$  son necesarios entonces para caracterizar la evolución de la forma del perfil de  $^{137}\text{Cs}$  con el tiempo. Valores altos de  $D$  y  $\nu$  implicarán una penetración más profunda de  $^{137}\text{Cs}$  en el perfil de suelo. Se pueden obtener valores más precisos de estos parámetros mediante la resolución de la ecuación de transporte unidimensional (cf. He and Walling (1997)), sin embargo es posible aproximarlos utilizando las siguientes ecuaciones (Walling et al. (2002)):

$$D \approx \frac{(N_p - W_p)^2}{t - 1963} \quad (3.13)$$

$$\nu \approx \frac{W_p}{t - 1963} \quad (3.14)$$

donde  $t$  es el año de muestreo,  $W_p$  ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) es la profundidad másica de la concentración máxima de  $^{137}\text{Cs}$  y  $N_p$  ( $\text{kg}/\text{m}^2$ ) es la distancia entre la profundidad másica de la concentración máxima de  $^{137}\text{Cs}$  y la profundidad másica donde se la concentración se reduce a  $1/e$  del valor máximo.

Bossew and Kirchner (2004) informaron valores de  $D$  y  $\nu$  de más de 500 perfiles de suelo y para diferentes radionucleidos. Para la velocidad  $\nu$ , los valores oscilaron entre 0,1 y  $0,5 \text{ cm y}^{-1}$  (equivalente a  $0,6 - 7 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ), siguiendo una distribución normal. Para algunos perfiles, la concentración máxima estaba en la superficie del

suelo, lo que implica que  $\nu \approx 0$ . Mientras que los valores de  $D_e$  variaron de 0,05 a  $0,5\text{cm}^2\text{y}^{-1}$  (cerca de  $3 - 70\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{y}^{-1}$ )).

# Capítulo 4

## Otras técnicas complementarias

Un estudio complementario de rastreo de sedimentos, mas conocido como Fingerprinting de sedimentos, consiste en tomar muestras de las posibles fuentes de sedimentos de una cuenca hidrográfica y del cauce de agua en los lugares donde se desea conocer el aporte sedimentario de aquellas fuentes. En este estudio, como posibles marcadores de las fuentes, se estudiaron dos tipos de propiedades: el contenido elemental (medido con Fluorescencia de Rayos X) y las relaciones isotópicas del carbono-13 de los ácidos grasos del suelo (utilizando el Análisis de Isótopos Estables de Compuestos Específicos). En el presente capítulo se explican los principios básicos de los análisis realizados, se presenta la estrategia y el plan de muestreo y se describe el tratamiento que se hizo de los datos obtenidos.

### 4.1. Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDXRF)

La geoquímica de sedimentos se ha utilizado ampliamente para identificar las fuentes espaciales de los sedimentos entregados a los cursos de agua ([Hardy et al. \(2010\)](#)). A escala cuenca, las técnicas de fingerprinting (ver sección 1.4) permiten la identificación y cuantificación relativa de sedimentos transportados desde diferentes fuentes, utilizando las propiedades que estos tienen y que permiten identificar la proporción de las fuentes originales ([Collins et al. \(1996, 1998\)](#)). Las concentraciones geoquímicas de los sedimentos erosionados están condicionadas principalmente por el tipo de suelo y el sustrato geológico del cual se originan, sin embargo el uso



que recibe el suelo deja también su impronta en los sedimentos. Las diferencias en el contenido de suelo de algunos elementos geoquímicos podrían ser un atributo apropiado para identificar las proporciones con las que varias fuentes forman una mezcla de sedimentos. Estas diferencias pueden originarse principalmente por: (a) la composición del suelo en el sitio, (b) cambios en el contenido de estos elementos debido a alteraciones espaciales previas (en profundidad o superficie, por ejemplo, formación de surcos) y (c) distintos usos del suelo. La concentración másica del elemento químico en el suelo puede obtenerse mediante la espectroscopia de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF en inglés), una técnica poco usada en la actualidad con este propósito ([Fryirs and Gore \(2013\)](#); [Melquiades et al. \(2013\)](#)). La espectroscopía EDXRF tiene varias ventajas:

- Es un método analítico no destructivo.
- Permite una medición rápida e implica una preparación simple de la muestra (pellets prensados).
- Se puede medir simultáneamente una amplia gama de elementos, desde sodio hasta uranio.
- La sensibilidad analítica que es de aproximadamente  $10 \mu\text{g/g}$  (dependiendo del elemento) es apropiada para determinar la mayoría de la concentración de los geoelementos.

Entre sus desventajas están su costo, tiempo e instrumental específico para la conformación de los pellets (pastillas o discos) de suelo.

#### 4.1.1. La fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (XRF en inglés) es la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes característicos de un material que ha sido excitado mediante bombardeos con rayos X de alta energía o rayos gamma. El fenómeno se usa ampliamente para el análisis elemental. Cuando las muestras se exponen a rayos X de longitud de onda corta o a rayos gamma, puede tener lugar la ionización de sus átomos. La ionización consiste en la expulsión de uno o más electrones del átomo. Los rayos X y los rayos gamma pueden ser lo suficientemente energéticos como para

expulsar electrones fuertemente retenidos de los orbitales internos del átomo. La eliminación de un electrón de esta manera hace que la estructura electrónica del átomo sea inestable, y los electrones en los orbitales superiores “caen” al orbital inferior para llenar el hueco que dejó el electrón expulsado. Al caer, el electrón libera energía en forma de fotón, cuyo valor es igual a la diferencia de energía de los dos orbitales involucrados. Por lo tanto, el material emite radiación, que tiene la energía característica de los átomos presentes en la muestra. El término fluorescencia se aplica a fenómenos en los que la absorción de una energía específica da como resultado la reemisión de una energía diferente.

Cada elemento tiene orbitales electrónicos de energía característica. Tras la eliminación de un electrón interno por un fotón energético emitido por una fuente de radiación primaria, un electrón de una capa externa cae en su lugar. Hay un número limitado de formas en que esto puede suceder, como se muestra en la figura 4.1. A las transiciones principales se les dan nombres particulares: una transición  $L \rightarrow K$  se llama tradicionalmente  $K\alpha$ , una transición  $M \rightarrow K$  se llama  $K\beta$ , una transición  $M \rightarrow L$  se llama  $L\alpha$ , y así sucesivamente. Cada una de estas transiciones produce un fotón fluorescente con una energía característica igual a la diferencia de energía del orbital inicial y final. La longitud de onda de esta radiación fluorescente está relacionada con la energía del fotón fluorescente a partir de la Ley de Planck:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (4.1)$$

La radiación fluorescente puede analizarse clasificando las energías de los fotones, en ese caso la técnica se conoce como EDXRF (XRF por energía dispersiva), o en función de las longitudes de onda de la radiación, conocida como WDXRF (XRF por longitud de onda dispersiva). Una vez ordenados, la intensidad de cada radiación característica está directamente relacionada con la cantidad de cada elemento en la muestra. La figura 4.2 muestra la forma típica de las líneas espectrales fluorescentes afiladas obtenidas con un espectrómetro EDXRF (Epsilon 5 de Panalytical).

La configuración básica de todos los espectrómetros incluye una fuente, una muestra y un sistema de detección. La generación de información útil depende de la separación o dispersión del espectro de radiación procedente de la muestra, lo que permite identificar y contar los rayos X característicos. Como se explicó anteriormente

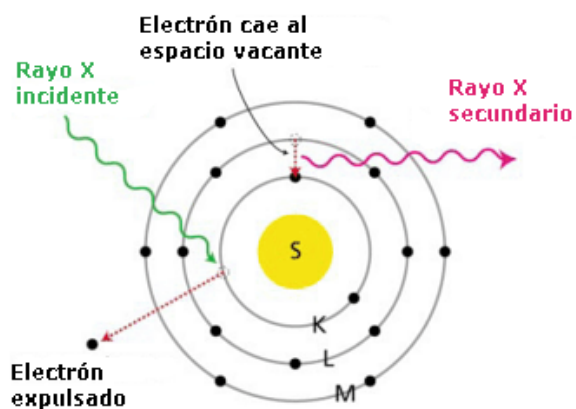


Figura 4.1: Esquema del principio de generación de rayos secundarios, también conocidos como rayos fluorescentes.

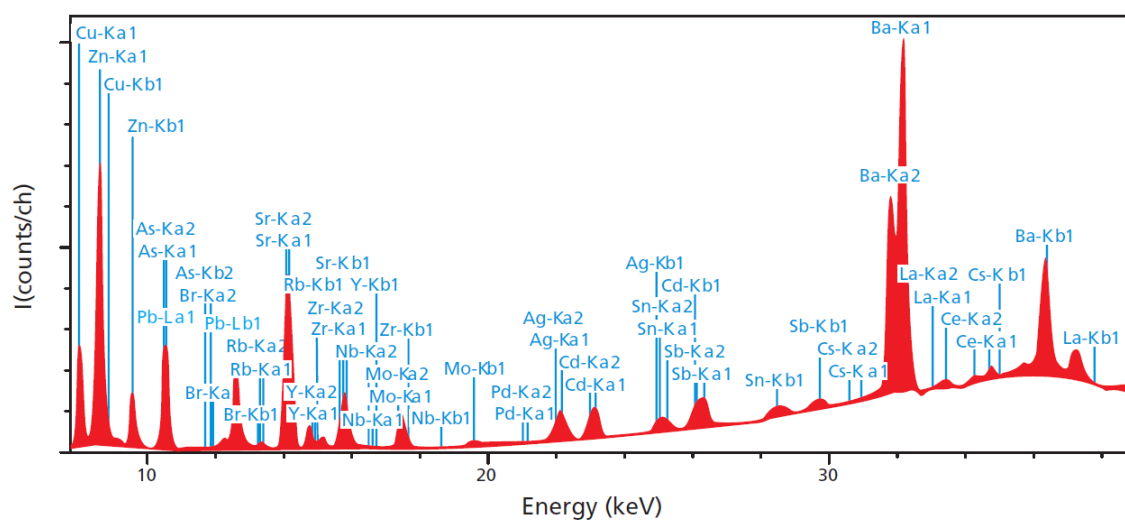


Figura 4.2: Espectro típico de un espectrómetro EDXRF.

esto se consigue de dos formas:

- En WDXRF con un cristal para dispersar el espectro.
- En EDXRF se determinan directamente los niveles de energía de los distintos rayos X en el detector.

En WDXRF, la radiación característica emitida por la muestra se separa en longitudes de onda usando un dispositivo de difracción (ver figura 4.4(a)) antes del detector. Por lo general, en los espectrómetros WDXRF, el análisis de diferentes elementos se realiza de forma secuencial mediante el escaneo sincrónico de la orientación del dispositivo monocromador y el detector.

A diferencia de los sistemas de fluorescencia de rayos X por longitud de onda dispersiva, el sistema de detección de los espectrómetros EDXRF convencionales constan de un detector y un analizador multicanal (ver figura 4.4 (b)). En este caso, la resolución del sistema se equipara directamente a la resolución del detector, típicamente se emplea un detector de semiconductor de alta resolución (Si (Li)). El uso de este tipo de detectores permite registrar una señal electrónica, cuya corriente es proporcional a la energía del fotón detectado. Luego se utiliza un analizador multicanal para recopilar, integrar y mostrar los pulsos detectados. Al usar esta configuración, todos los rayos X emitidos por la muestra se recolectan al mismo tiempo, lo que proporciona una gran velocidad en la adquisición y visualización de datos. Sin embargo, en la práctica, hay un límite en la tasa de conteo máxima que el espectrómetro puede manejar y esto condujo, a mediados de la década de 1970, al desarrollo de un modo de secundario de operación. En el modo secundario, un estándar de elemento puro cuidadosamente seleccionado (objetivo o target secundario) se interpone entre la fuente primaria y la muestra de tal manera que incide sobre la muestra un haz de fotones de rango de energía seleccionable. Esta geometría (llamada triaxial) reduce la radiación de fondo en relación con la radiación característica de los diferentes elementos de la muestra, lo que permite una mejora en la sensibilidad y los límites de detección de elementos menores y los elementos traza.

Con la nueva instrumentación (EDXRF de haz polarizado), ver figura 4.4 (c), la combinación de polarización (geometría triaxial) con la posibilidad de utilizar diferentes targets secundarios permite la excitación de elementos específicos y, por lo tanto, una mejora adicional de los límites de detección.

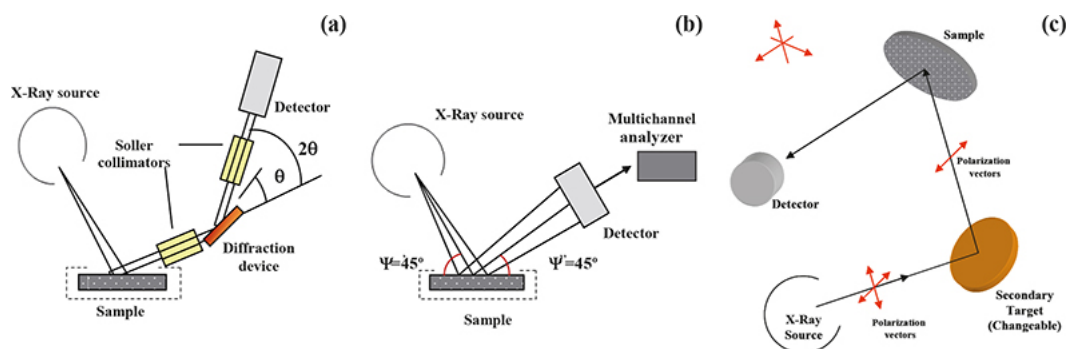


Figura 4.4: Configuración de los espectrómetros XRF presentados. (a) Espectrómetro WDXRF convencional. (b) Espectrómetro EDXRF convencional. (c) Espectrómetro EDXRF con targets secundarios. Tomado Marguí et al. (2007)

Al combinar la polarización 3D con la posibilidad de diferentes targets secundarios, un instrumento puede diseñarse para generar un rango de condiciones de excitación y polarización optimizadas para diferentes grupos de elementos.

Utilizando un equipo de EDXRF con polarización triaxial y 5 targets secundarios fueron realizadas las mediciones para determinar las concentraciones elementales las muestras de suelos y sedimentos.

#### 4.1.2. Preparación de muestra y medición

Todas las muestras se secaron en estufa a 55° hasta peso constante. Para el análisis de espectrometría EDXRF, las muestras secas siguieron el siguiente proceso:

1. Se tritura el suelo seco hasta obtener un polvo fino (aproximadamente menor a  $60\mu m$ ). Fig. 4.5 (a) y (b).

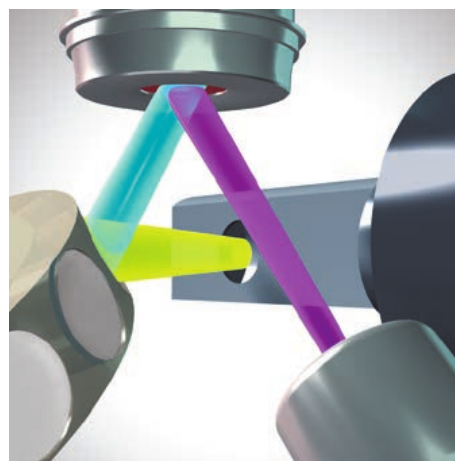


Figura 4.3: El haz principal (de color amarillo) del tubo de rayos X irradia un objetivo polarizador colocado en el primer eje. Tras la dispersión a  $90^\circ$ , los rayos X se desplazan por el segundo eje (de color azul) hasta la muestra. Por último, el detector colocado en el tercer eje (de color violeta) registra el espectro de la muestra. Tomado de [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com).

2. Se pesa 2,5 g del polvo de suelo con un 5 % de aglutinante: parafina en polvo fino ( $\leq 30\mu m$ ). Se registran estos valores de masa en una tabla. Fig. 4.5 (c).
3. En un mortero de Ágata se integran las dos partes hasta tener una mezcla homogénea. Fig. 4.5 (d).
4. Se introduce el polvo mezcla en la cavidad del molde que será el encargado de formar el pellet con la ayuda de la prensa hidráulica. Fig. 4.5 (e).
5. Se coloca el molde cerrado en la prensa y se la programa para que presione por 1,5 minutos con una presión de 16 toneladas y que disminuya la presión gradualmente durante 3 minutos. Fig. 4.5 (f) y (g).
6. Se libera el pellet cuidadosamente del molde, se pesa y se coloca en un envase con tapa. Colocando el nombre de la muestra y la masa del pellet. Se registra además este valor de la masa del pellet en la tabla. Fig. 4.5 (h). Se almacenan los pellets en sus envases en un recito con baja humedad.

Todas las muestras se prepararon y midieron en el Laboratorio de Ciencia e Instrumentación Nuclear (Laboratorios del IAEA, Seibersdorf, Austria). Parte de las muestras se midieron en un espectrómetro EDXRF completamente controlado por software utilizando cinco targets secundarios (SPECTRO X-LAB 2000). Y la totalidad de las muestras fue medida en el espectrómetro EDXRF Epsilon 5 con 10 targets secundarios, aumentando la precisión de las medidas. Con los resultados obtenidos se siguió el proceso de selección de los mejores trazadores que se describe a continuación.

#### 4.1.3. Metodología de selección de trazadores: Mezclas Artificiales y Pruebas Estadísticas

El EDXRF proporcionó la concentración de más de 40 elementos para cada muestra. La interpretación de esta cantidad significativa de datos requiere el uso de modelos de mezcla (MM) para deconstruir mezclas de sedimentos en sus componentes de origen. La aplicación adecuada de MM necesita previamente la identificación de un subconjunto de elementos discriminatorios (fingerprints) cuyas concentraciones serán los parámetros de entrada del MM.

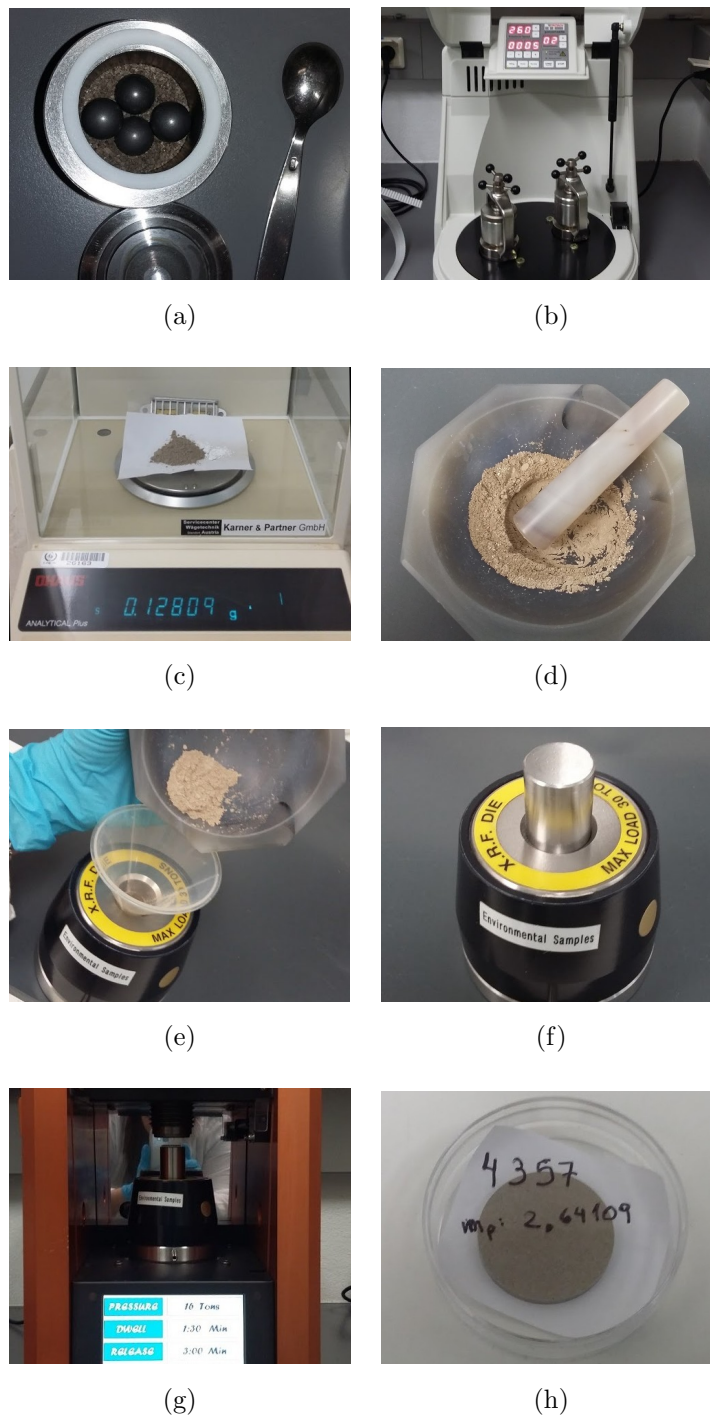


Figura 4.5: Fotos del proceso de preparación de las muestras para EDXRF.

Se confeccionaron 2 muestras mezcla artificiales (MIX 1 y MIX 2), a partir de fuentes tomadas del sitio estudiado. Estas mezclas artificiales (MA) se utilizaron para seleccionar el conjunto adecuado de fingerprints que producen proporciones cercanas a las reales la composición de las muestras artificiales. Las MA tienen las siguientes proporciones :





Figura 4.6: Foto del la preparación de una mezcla artificial.

$$\begin{aligned} MIX1 &= 10 \% S1 + 25 \% S2 + 40 \% S3 + 25 \% S4 \\ MIX2 &= 3 \% S1 + 45 \% S2 + 20 \% S3 + 32 \% S4 \end{aligned} \quad (4.2)$$

La fuente de suelo  $S1$  se originó a partir la pared de una cárcava que se formó en los márgenes del río. A esta fuente la llamamos **Banco**. La fuente  $S2$  y  $S4$  fueron dos muestras de suelo recolectadas en campos de cultivos de rotación. Durante el muestreo, una de estas fuentes estuvo con cultivo de **Maíz** y la otra con cultivo de **Soja**, respectivamente. Estos cultivos cambian anualmente entre el maíz, la soja y ocasionalmente trigo. La fuente  $S3$  fue tomada en un **Feedlot**. Las proporciones se eligieron de tal forma que representan distribuciones posibles e hipotéticas del origen de los sedimentos. Tanto las fuentes como las mezclas artificiales fueron medidas por EDXRF para determinar sus concentraciones elementales.

Siguiendo la metodología propuesta por [Collins and Walling \(2002\)](#) para la identificación de fingerprints: la prueba **H de Kruskal-Wallis** se usó en este estudio como el *primer paso* para rechazar las propiedades fingerprints que son redundantes. Este procedimiento es el equivalente no paramétrico del análisis de varianza (ANOVA). Esta prueba se utiliza para determinar si tres o más grupos independientes son iguales o diferentes en alguna variable de interés. Las mayores diferencias



entre grupos generan estadísticos de prueba ( $H$ ) mayores y, si éstos superan el valor crítico, se rechaza  $H_0$  (la hipótesis nula que indica que las mediciones de la propiedad fingerprint no muestran diferencias significativas entre los grupos fuente). Se utilizó una prueba no paramétrica porque los conjuntos de datos de propiedades fingerprints rara vez satisfacen las condiciones principales para adoptar métodos paramétricos, es decir, que los datos se distribuyen normalmente y tienen homogeneidad en las varianzas.

Luego, como *segundo paso*, se usó el **análisis de función discriminante (DFA)** para probar la capacidad de las propiedades que pasaron la prueba  $H$  de Kruskal-Wallis para clasificar todas las muestras fuente de la cuenca en las categorías correctas. En un DFA, lambda de Wilk ( $\Lambda$ ) prueba qué tan bien contribuye cada propiedad independiente al modelo. La escala varía de 0 a 1, donde 0 significa discriminación total y 1 significa que no hay discriminación. Esta prueba estadística se aplicó usando 'greedy Wilks' del paquete KlaR ([Roeve et al. \(2014\)](#)) en R. La prueba define un modelo inicial comenzando con la propiedad que más separa a los grupos. Luego, el modelo se amplía al incluir otras propiedades, cada propiedad fingerprint se prueba colocándola en el modelo y luego sacándola, generando un valor estadístico  $\Lambda$ . Se seleccionan las propiedades que minimicen el lambda de Wilk del modelo.

El *tercer y último paso* consiste en un análisis visual de los **gráficos 2-D** de los elementos que se seleccionaron estadísticamente en los pasos anteriores. Las gráficas 2-D se utilizaron para seleccionar los elementos más apropiados para la ejecución del modelo de mezcla. Así, se crearon todas las combinaciones posibles de pares de elementos como gráficos 2-D; Si una mezcla se encuentra fuera del polígono que forman las fuentes, no se debe usar uno o ambos pares de elementos. Después de examinar todos los gráficos 2-D, habrá una selección de elementos que son válidos, y estos deben usarse en la ejecución del modelo de mezcla.

## 4.2. Análisis de Isótopos Estables de Compuestos específicos (CSSI)

Un isótopo estable es un elemento con neutrones adicionales en el núcleo de cada átomo que le da masa adicional. Tanto el elemento como el isótopo más pesado del elemento son isótopos estables. Para distinguir entre los isótopos estables de un elemento, el número de masa se incluye como un super-script antes del símbolo del elemento. Por ejemplo, el elemento carbono (C) tiene 2 isótopos estables, el isótopo más común o más abundante (98.89 %) tiene una masa de 12 y se escribe como  $^{12}\text{C}$ . El isótopo de carbono más pesado (1.11 %) tiene un neutrón adicional que le da una masa de 13 y se escribe como  $^{13}\text{C}$ .

Debido al neutrón adicional, los átomos de  $^{13}\text{C}$  son más grandes que los átomos de  $^{12}\text{C}$ , lo que hace que su velocidad de reacción sea más lenta que los  $^{12}\text{C}$ . Esta diferencia permite que  $^{12}\text{C}$  pase a través de una pared celular más rápido que  $^{13}\text{C}$ . Esto provoca que quede un poco más de  $^{13}\text{C}$  en el lado inicial y algo más de  $^{12}\text{C}$  al otro lado de la pared. Este proceso de discriminación se llama fraccionamiento isotópico. La diferencia en las concentraciones de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  debido al fraccionamiento a través de una pared celular es pequeña en alrededor de 1 parte por 1000, comúnmente llamada 1 por mil, que se escribe 1 ‰. En los procesos biológicos, el paso de 1 ‰ por transferencia a través de la pared celular es esencialmente constante y se conoce como un paso trófico.

Esta diferencia debida al fraccionamiento se puede medir por espectrometría de masas y da como resultado un cambio en la concentración de  $^{13}\text{C}$  de 1.110 ‰ a 1.111 ‰ en el lado inicial de la membrana celular. Debido a que los porcentajes son números difíciles de manejar, se desarrolló un sistema más fácil de usar para expresar esta diferencia, centrándose en el cambio en la concentración de la muestra en relación con un estándar internacional (en lugar del cambio real en la concentración). Midiendo las cantidades relativas de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  en una muestra y expresando este cociente en relación con la misma razón de isótopos para Pee Dee Belemnite (PDB), un fósil cretáceo calcáreo encontrado en Pee Dee, Carolina del Sur, la diferencia se expresa en notación delta ( $\delta$ ) y el valor de  $\delta$  se calcula mediante la ecuación:

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4.3)$$

donde  $R$  es la relación  $^{13}C/^{12}C$ . El estándar de referencia internacional, PDB, al cual se le asigna el valor  $\delta^{13}C = 0 \text{ ‰}$ . Se utilizan también estándares secundarios calibrados al estándar PDB.

Los instrumentos comúnmente utilizados para medir estas relaciones  $^{13}C/^{12}C$  son los espectrómetros de masas de relaciones isotópicas (IRMS) que producen los resultados en notación  $\delta$ . Son instrumentos de alta precisión. Para  $\delta^{13}C$ , las mediciones de los IRMS generalmente tienen una precisión de  $\pm 0,1 \text{ ‰}$  o mejor.

El carbono en el  $CO_2$  atmosférico tiene un valor de  $\delta^{13}C$  de -7. Durante la fotosíntesis, se producen múltiples reacciones o pasos tróficos por medio de las vías C3 y C4, desde el  $CO_2$  hasta la molécula de clorofila. La ruta C3 es más larga que la ruta C4, lo que proporciona a las plantas C3 valores  $\delta^{13}C$  más reducidos, alrededor de -26 ‰, en comparación con las plantas C4 que tienen valores  $\delta^{13}C$  de alrededor de -12 ‰. La cantidad de fraccionamiento para las rutas C3 y C4 no es absoluta, ya que diferentes plantas tienen rutas de asimilación ligeramente diferentes. En consecuencia, hay un rango de valores de  $\delta^{13}C$  para plantas clasificadas como C3 y C4, con valores medios de  $\delta^{13}C$  que son -26 ‰ y -12 ‰, respectivamente, ver figura 4.7. Estos valores isotópicos son medidos para todo el carbono orgánico del material vegetal, se lo suele llamar valores  $^{13}C$  del 'bulk'. Estos son característicos de cada planta.

Una mezcla de varias plantas diferentes producirá entonces un valor del bulk  $\delta^{13}C$  que es representativo de la contribución proporcional de las especies de plantas de esa mezcla. Esta huella isotópica mixta se puede usar para discriminar entre usos de la tierra similares. Las comunidades de plantas asociadas con un uso específico de la tierra puede variar de un lugar a otro, dando lugar a diferentes valores de  $\delta^{13}C$ . Estas diferencias también pueden ser causadas por los animales que pastan en los pastos, de modo que es posible discriminar entre los pastos utilizados para el ganado ovino, vacuno, lechero, ciervo y otras poblaciones de pastoreo. Las plantas también producen una variedad de otros compuestos (como carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos), cada uno de los cuales tiene diferentes valores de  $\delta^{13}C$  dependiendo de cómo fueron sintetizados por la planta. Juntos, estos compuestos

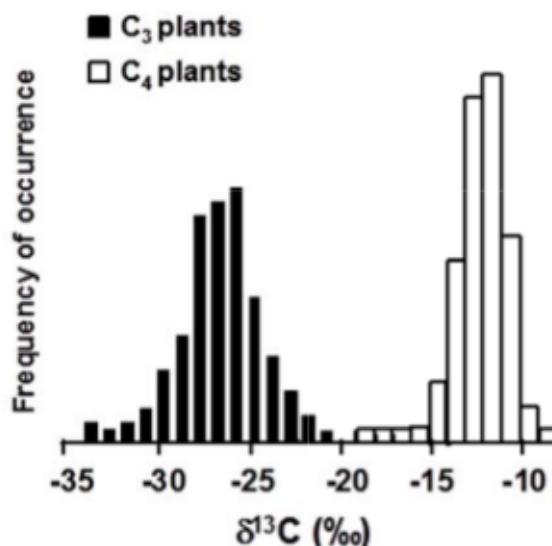


Figura 4.7: Frecuencia relativa de ocurrencia de valores del bulk  $\delta^{13}C$  para plantas C3 y C4. Extraído de [Gibbs \(2008\)](#).

comprenden el carbono vegetal y, en consecuencia, los valores de  $\delta^{13}C$  de estos compuestos constituyen el bulk de  $\delta^{13}C$  para esa planta. El suelo sin materia orgánica está compuesto solo de minerales inorgánicos y, por lo tanto, el suelo no tiene un valor de  $\delta^{13}C$ . Los compuestos que producen las plantas que crecen en el suelo se incorporan al suelo desde sus raíces (además de toda la planta cuando muere) y, como tal, el suelo adquiere un valor  $\delta^{13}C$  representativo de las plantas que crecen en ese suelo.

Algunos de estos compuestos producidos por las plantas se pueden usar como etiquetas o "biomarcadores" del uso de la tierra de ese suelo. La técnica **CSSI** (Compound Specific Stable Isotopes) utiliza como biomarcadores los ácidos grasos (AG), en particular, los AG saturados de cadena lineal con una cadena de carbono de 14 a 30 átomos (C14:0 a C30:0) y un número par de átomos de carbono ([Alewell et al. \(2016\)](#); [Gibbs \(2008\)](#); [Blake et al. \(2012\)](#)). Este grupo de AG son parcialmente solubles en agua, debido a que el grupo ácido está desprotonado y se puede transportar hacia el suelo con agua de lluvia infiltrada donde los AG se unen a las partículas finas del suelo, especialmente las arcillas. Como biomarcadores, los AG unidos a las partículas del suelo no son pequeños pedazos de material vegetal, son parte integral de la partícula del suelo. Un mayor poder de identificación de los usos de la tierra se consigue cuando se usan los  $\delta^{13}C$  de algunos ácidos grasos presentes en los suelos

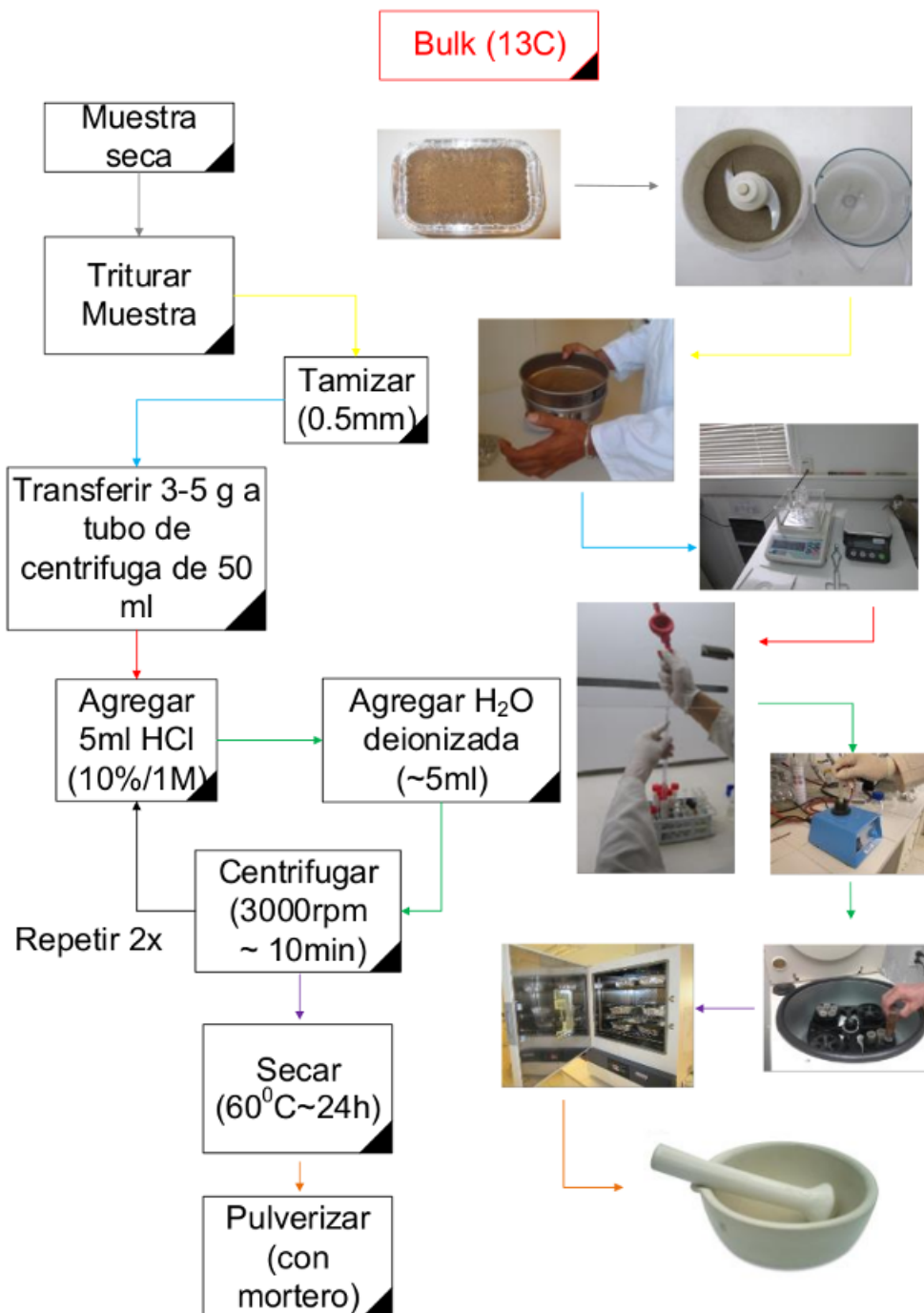
y el bulk de  $\delta^{13}C$ .

CSSI es una técnica muy reciente y presenta como desventajas principales el alto costo del análisis, una preparación de muestra destructiva y compleja, y la falta de consenso a la hora de interpretar los resultados, ya que los mismos son proporciones isotópicas y deben ser convertidas (utilizando una transformación) a proporciones de suelo para poder darles un sentido comprensible.

#### 4.2.1. Preparación de muestra y medición

En el laboratorio de GEA solo se secaron las muestras en estufa a 55° hasta peso constante. La preparación de las muestras para medir el bulk de  $\delta^{13}C$  del carbono orgánico total (COT) del suelo y los  $\delta^{13}C$  de los ácidos grasos del suelo se realizó en el Laboratorio de Radioecología y Alteraciones Ambientales (LARA) de la Universidad Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil. Los procedimientos que se siguieron para la acidificación las muestras para la determinación del  $\delta^{13}C$  del bulk se muestran en el diagrama de la figura 4.8. El IRMS requiere que el carbono de la muestra se convierta en forma gaseosa. Esto se logra quemando la muestra en un pellet de estaño a más de 1000 °C con oxígeno puro en una corriente de gas de helio en un analizador elemental (EA). Esto convierte el carbono en  $CO_2$  y el IRMS mide el  $\delta^{13}C$  del  $CO_2$  en relación con un gas de referencia estandarizado contra el estándar internacional, Pee Dee Belemnite (PDB). La salida de IRMS incluye el porcentaje de carbono (% C) de la muestra. Estos dos valores,  $\delta^{13}C$  y %C, son mediciones de precisión y se utilizan en el modelo de mezcla y en la conversión de proporciones isotópicas a proporciones del suelo, respectivamente.

A su vez los procedimientos que se siguieron para obtener el extracto de ácidos grasos de las muestras de suelo se describe en el diagrama de la figura 4.9. El análisis de los isótopos estables específicos del compuesto utiliza la muestra no acidificada que ha pasado a través de un tamiz de 2 mm en lugar del polvo acidificado finamente molido utilizado para los análisis del bulk. Los ácidos grasos primero deben extraerse de la muestra, luego derivatizarse a sus ésteres metílicos (es decir, ésteres metílicos de ácidos grasos = FAME en inglés) para que puedan separarse en AG individuales mediante cromatografía de gases (GC en inglés) antes de la combustión y el análisis mediante IRMS.

Figura 4.8: Procedimiento de preparación de muestras para determinar el  $\delta^{13}\text{C}$  del bulk

30 muestras provenientes del primer muestreo (abril 2015) procesadas en LARA, fueron medidas en UC Davis, California, EEUU.

La interpretación de los resultados se realiza a través de los modelos de mezcla descriptos al final de este capítulo.

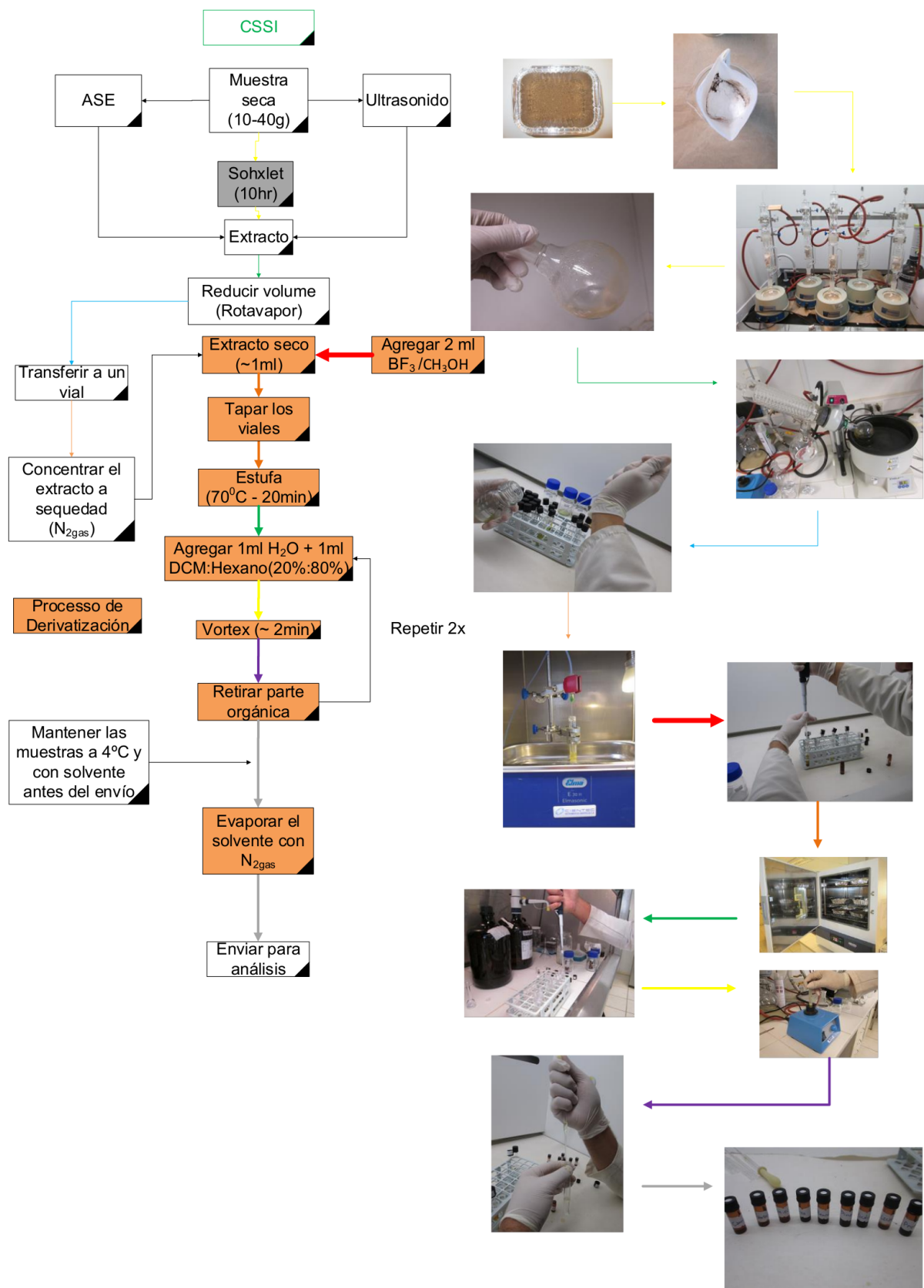


Figura 4.9



### 4.3. Espectroscopia del Infrarrojo Medio (MIRS)

Debido a los altos costos para determinar la composición elemental y otras propiedades del suelo, en los últimos años, ha habido un creciente interés en el uso de la Espectroscopia de reflectancia difusa con transformada de Fourier en el infrarrojo medio (DRIFT-MIR) (Cobo et al. (2010); Demyan et al. (2012, 2013); Towett et al. (2015)). Esta técnica combinada con métodos estadísticos multivariados puede producir una predicción precisa de las propiedades del suelo, como la composición elemental, a bajos costos. El rendimiento de esta técnica se basa en la capacidad de extraer características espectrales importantes (p. Ej., transiciones electrónicas, armónicos y combinación de vibraciones fundamentales en las frecuencias del infrarrojo medio) relevantes propiedades de interés del suelo (Viscarra Rossel et al. (2006); Viscarra Rossel and Lark (2009)).

La espectroscopia DRIFT-MIR es una técnica que se basa en la recolección y análisis de la radiación en el Medio-Infrarrojo (MIR) dispersada. Se utiliza para medir partículas finas y polvos, como así también para superficies rugosas. El muestreo es rápido y fácil porque se requiere poca preparación de la muestra. Cuando el haz de fotones entra en la muestra, puede reflejarse en la superficie de una partícula o transmitirse a través de una partícula. La energía MIR que se refleja en la superficie usualmente se pierde. En la figura 4.10 puede verse la descripción del proceso. El haz MIR que pasa a través de una partícula puede reflejarse en la siguiente partícula o transmitirse a través de la siguiente partícula. La forma, la compactación, el índice de refracción, la reflectividad y la absorción de las partículas son características del material que se analiza. Este evento de transmisión-reflectancia puede ocurrir muchas veces en la muestra, lo que aumenta la longitud del camino. Finalmente, dicha energía MIR dispersada es recogida por un espejo esférico que enfoca al detector. La radiación MIR detectada ha sido parcialmente absorbida por las partículas de la muestra, trayendo la información de la muestra. Los espectros suelen graficarse en unidades de absorbancia (%) versus número de onda ( $cm^{-1}$ ).

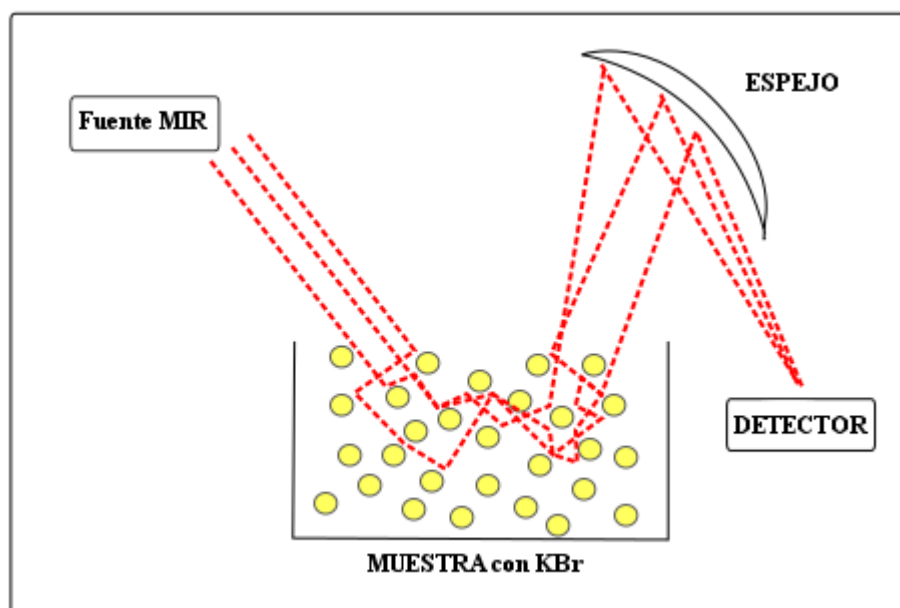


Figura 4.10: Descripción gráfica de la espectroscopia en el infrarrojo medio.

#### 4.3.1. Preparación de muestra y medición

La Espectroscopia de reflectancia difusa con transformada de Fourier en el infrarrojo medio (DRIFT-MIRS en inglés) se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación de Química Aplicada de la Universidad Central de Venezuela. Las muestras se molieron durante 45 segundos en un micromolino. Los datos espectrales se obtuvieron en un Nicolet Si10 DRIFT-MIRS y se usó KBr seco finamente molido como fondo. Los espectros se recolectaron entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  con  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolución y 64 exploraciones, los análisis se realizaron por triplicado. En la figura 4.11 se muestran los espectros de 3 muestras de suelos de la cuenca estudiada. El software TQ analyst 9.4.45 de Nicolet se utilizó para realizar el análisis de PLSR (Regresión de mínimos cuadrados parcial) con los resultados obtenidos con EDXRF (para los 5 elementos fingerprint). La selección de las muestras de calibración y validación se realizó a través de un algoritmo incluido en el software, usando la condición de cubrir todo el rango de concentraciones (para los 5 parámetros involucrados) de la mejor manera posible para obtener un modelo robusto. No se realizó una selección aleatoria de estos grupos debido al número reducido de muestras. Focalizandonos en la identificación de huellas fingerprint elementales para el rastreo de sedimentos en la cuenca investigada, se analizaron las 30 muestras de la campaña 2015 con DRIFT-MIRS, 29 muestras de suelo en zona estudiada (sub-cuenca de  $4,7\text{ km}^2$ ) y 1

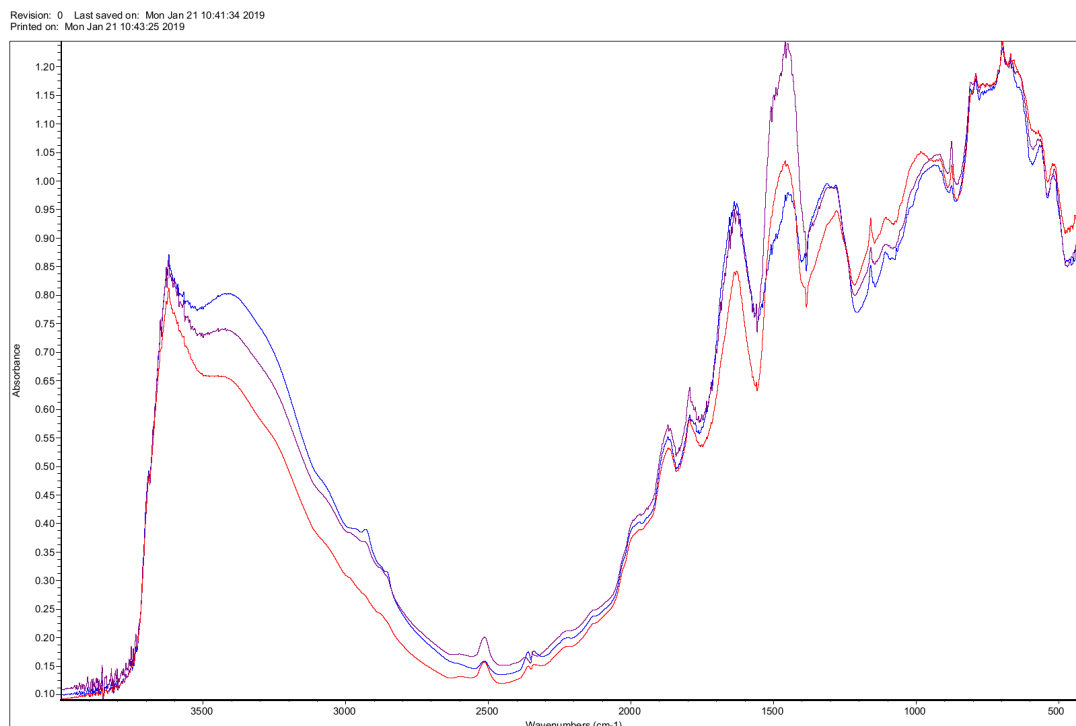


Figura 4.11: Ejemplos de espectros MIR para 3 muestras de suelo de la región estudiada.

de las mezclas artificiales (MIX1). Para construir el modelo de predicción utilizando espectros de infrarrojo medio (MIR) se utilizaron estos 30 espectros. Los datos espectrales sin procesar, así como la primera y segunda derivada del espectro, se utilizaron para desarrollar modelos de predicción que brinden información sobre una estimación rápida y económica (en comparación con los procedimientos químicos convencionales) de los elementos fingerprint en suelos y sedimentos .

PLSR es un método estadístico que encuentra un modelo de regresión lineal proyectando las variables pronosticadas y las variables observadas en un nuevo espacio. El método establece una relación matemática (calibración) entre la matriz que está formada por los espectros tomados de una colección de muestras (X) y la matriz de propiedades o cualidades (Y) de estas mismas muestras. Un modelo PLS intentará encontrar la dirección multidimensional en el espacio X que explica la dirección de varianza multidimensional máxima en el espacio Y.

La calibración se puede usar posteriormente para predecir la propiedad particular de una muestra nueva a partir de su espectro únicamente, evitando así un análisis experimental costoso. Además, el método PLSR no requiere ningún orden

en el conjunto de datos. Mas información sobre este método de regresión puede encontrarse en el capítulo 5 de [Maeder and Neuhold \(2007\)](#). La mayoría de los modelos predictivos han sido validados con técnicas analíticas húmedas tradicionales. En esta sección de la investigación doctoral se evaluó la capacidad de la espectroscopía DRIFT-MIR para predecir los contenidos de los elementos fingerprint medidos por EDXRF.

## 4.4. Plan de Muestreo para EDXRF, CSSI y MIRS

Una vez elaborado el mapa de usos de la región a estudiar se tomaron muestras compuestas <sup>1</sup> en cada sitio. El número de muestras compuestas de cada fuente de sedimentos fue función del área relativa de la fuente en la región de estudio.

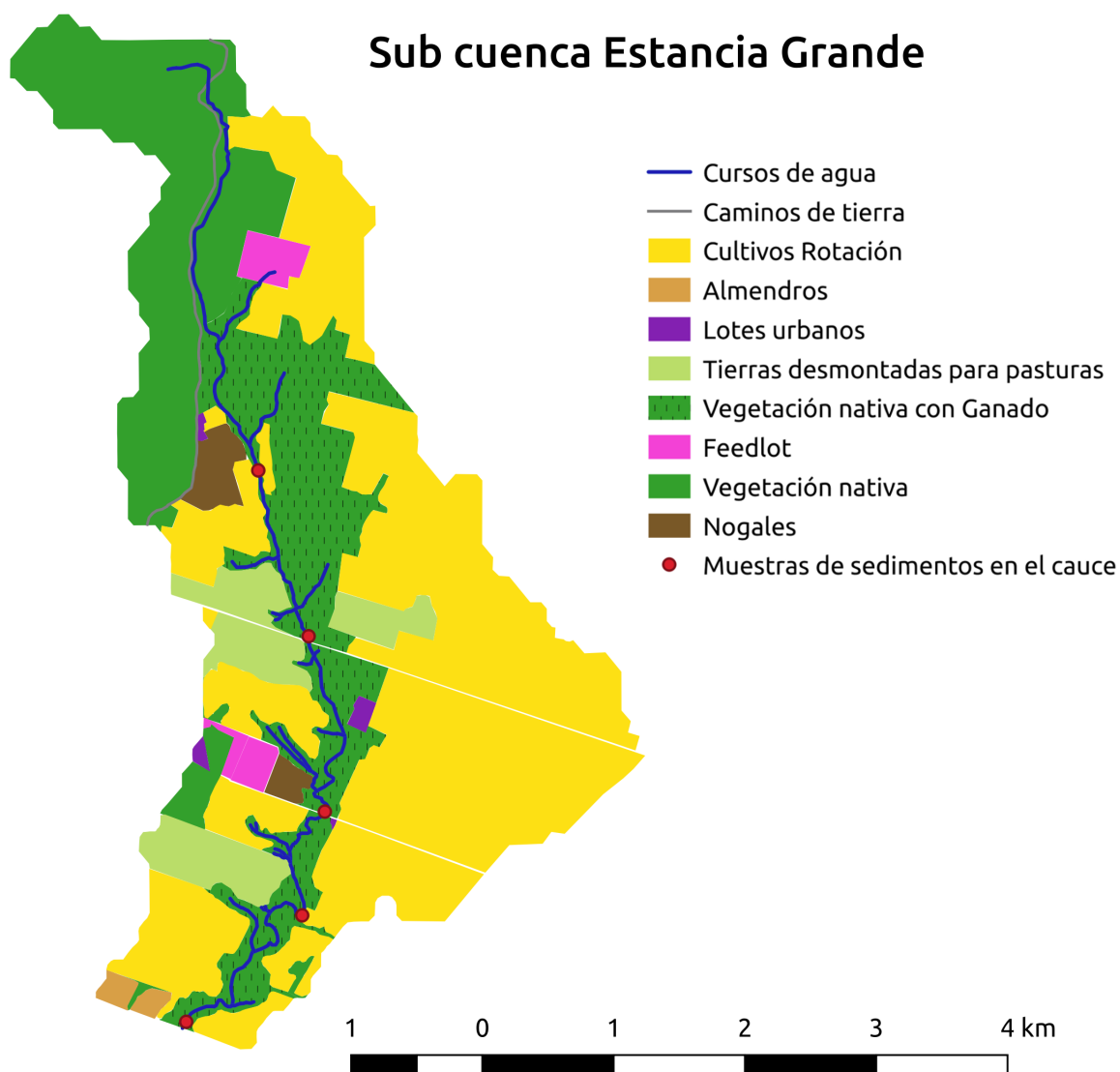
Las muestras de suelo y sedimentos se realizaron en abril de 2015, en septiembre de 2016 y en enero de 2017. En el caso de las fuentes de sedimentos, se colectaron muestras de los 20 mm superiores de suelo (muestras de origen) de los diferentes usos de la tierra siguiendo los procedimientos propuestos por [Gibbs \(2008, 2014\)](#). Estas muestras son las denominadas fuentes. El procedimiento de muestreo consistió en retirar las hojas y el material vegetal que existía sobre el suelo del lugar antes de tomar una capa de suelo de 20  $cm^2$  y 20 mm de espesor, utilizando una espátula plana de acero inoxidable. En cada ubicación, múltiples submuestras de un área de alrededor de 100–200  $m^2$  se combinaron en un recipiente de plástico como muestra compuesta para asegurar que la muestra fuera representativa de ese terreno. La cantidad de muestras colectadas está en relación con el área relativa de una fuente respecto del área total. El número de muestras compuestas tomadas en cada cultivo de rotación es 10; en feedlot 4; en bancos (paredes verticales de las cárcavas) 6; en pasturas (tanto ganado en pastos como en vegetación nativa) 8; en arboles de frutos secos 4; en los caminos de tierra 2 y en vegetación nativa (sin ganado) se tomaron 3. Esta información se resume en la tabla 4.1. En la figura 5.16 del capítulo 5 se muestran fotos de los diferentes usos de la cuenca.

---

<sup>1</sup>Muestra compuesta: muestra de suelo obtenida por la combinación de varias submuestras en un recipiente y bien mezcladas, de donde se retiraron de 1,5 a 2 kg de suelo.

Fuentes de suelo	Cantidad de muestras compuestas colectadas
Bancos	6
Feedlots	4
Cultivos de Rotación	10
Tierras de Pastoreo	8
Arboles Frutales	4
Vegetación Nativa	3
Camino de Tierra	2

Tabla 4.1: Detalle de las muestras todas en cada uso de suelo de la cuenca estudiada.



San Luis, Argentina. S 33°10' ; W 66°08'

Figura 4.12: Mapa de las fuentes de sedimentos

En el caso de las muestras de sedimentos del cauce de agua, llamadas muestras mezclas, se recolectaron en los 20 mm superiores de la zona de deposición de la cuenca en pequeñas planicies de inundación donde se observó el proceso de despósito de sedimentos, siguiendo el protocolo sugerido por ???. Las muestras de sedimentos de cauce se colectaron en los mismos sitios en los 3 periodos de muestreo:

- Periodo 1: Mes de abril, final del periodo húmedo. Coincidente con el final de la cosecha de granos;
- Periodo 2: Mes de septiembre, al finalizar el periodo seco;
- Periodo 3: Mes de enero, durante el periodo húmedo de la región.

Un mapa de las fuentes de sedimentos y los 5 puntos de muestreo de sedimentos de cauce se muestran en la figura 4.12. En total, se recolectaron 50 muestras entre fuentes y mezclas. Cuatro de estas muestras (cuatro usos diferentes de la tierra) se usaron para crear dos mezclas artificiales, para la selección del mejor conjunto de marcadores, los *fingerprints*. El número de muestras seleccionadas se decidió en función de: (a) el número de diferentes fuentes de sedimentos y usos de la tierra, que fueron un total de ocho (seis para tierras ganaderas y agrícolas y dos áreas mínimas destinadas a caminos de tierra y paredes de las cárcavas), y (b) el análisis de isótopos estables específicos del compuesto (CSSI) al que se sometieron las muestras. La restricción principal en el acotamiento en el número de muestras es el alto costo de los análisis, llevados a cabo en este caso en los laboratorios DAVIS (Universidad de California)

## 4.5. Modelos de mezcla para EDXRF y CSSI

Una parte esencial de las técnicas de *fingerprinting* son los modelos de mezcla (MM), ya que a través de ellos es posible inferir las contribuciones relativas de diferentes fuentes a las mezclas de sedimentos del arroyo, río o embalse. Sin embargo, antes de que se pueda aplicar un enfoque de modelado de mezcla, es necesario seleccionar las propiedades del trazador que se desempeñan mejor como fingerprints de los usos de la tierra que nos gustaría discriminar. Esto se puede lograr mediante la composición de mezclas de suelos artificiales basadas en las fuentes de sedimentos

existentes recolectadas de la cuenca estudiada (ver sección 4.1.3). La proporción de estas fuentes en las mezclas artificiales es estimada por el modelo de mezcla, cuyo resultado se compara con los valores reales del reparto. Usando una mezcla artificial, se pueden validar los trazadores fingerprint seleccionados siguiendo la metodología descrita. Los elementos validados son entonces los apropiados para estudiar la cuenca.

En esta investigación se utilizaron 2 MM distintos para verificar la robustez de los trazadores seleccionados. Ellos son IsoSource y CSSIAR, que se describen a continuación.

El modelo **IsoSource** (Phillips and Gregg (2003)) fue diseñado para la situación en la que hay demasiadas fuentes. Aunque originalmente estaba destinado al estudio de las cadenas alimenticias, es ideal para la identificación y distribución de fuentes en una mezcla de sedimentos. Si bien el modelo puede manejar muchas fuentes, para ejecutar el modelo se requieren un mínimo de 3 fuentes. El modelo también requiere un mínimo de 2 trazadores.

El modelo de mezcla IsoSource distribuye las fuentes según sea factible, haciendo una tabla que utiliza todas las combinaciones posibles de los valores de los trazadores de las fuentes potenciales, y luego seleccionando solo aquellas combinaciones que coincidan con los valores de la mezcla de sedimentos, dentro de una tolerancia seleccionada (% o ‰, según sean concentraciones o relaciones isotópicas). Este es un método de fuerza bruta más que un verdadero modelo. El número de coincidencias encontradas para la mezcla depende de la tolerancia. Si esta se configura demasiado grande, se encontrará una gran cantidad de coincidencias, si se elige una tolerancia demasiado pequeña no se podrán encontrar coincidencias y el modelo no arroja solución. Una reducción gradual de la tolerancia llevará a encontrar una solución mas precisa del sistema. El enfoque de fuerza bruta significa que si no se encuentra una coincidencia, no es posible obtener un equilibrio isotópico con esa combinación específica de fuentes y esa combinación no es factible. Por el contrario, las coincidencias encontradas si son combinaciones factibles, es decir posibles soluciones del modelo de mezcla.

Cualquier combinación dentro de la distribución de combinaciones factibles puede ser válida, pero cuantas más veces ocurra esa combinación de proporciones,

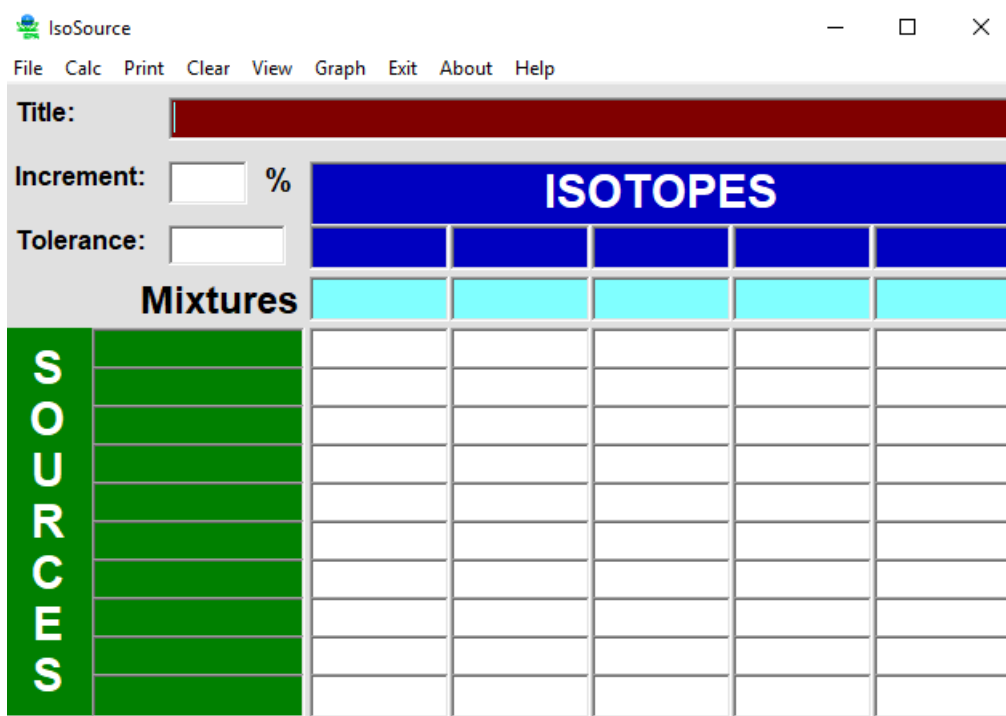


Figura 4.13: Entorno gráfico del MM IsoSource.

mayor será la probabilidad de que esas sean las proporciones correctas. El caso límite tiene 1 sola combinación posible que resulta la solución del modelo de mezcla. En este modelo no es posible incluir la incerteza en los valores de los trazadores. El modelo no entrega una incerteza asociada a cada proporción resultante, sin embargo en ocasiones se puede utilizar la desviación estándar (SD) de la distribución de la media como medida de la incerteza.

IsoSource está limitado en términos del número de isótopos que se puede usar. Además, solo es posible ingresar solo una mezcla y 10 fuentes potenciales al mismo tiempo, lo que no permite investigar grandes áreas con diferentes mezclas y fuentes de sedimentos.

El modelo **CSSIAR** (de los Santos-Villalobos et al. (2017)) tiene el formato de software con un entorno amigable y está escrito en lenguaje R (R Core Team (2014)). Este modelo de mezcla se basa en SIAR (Stable Isotope Analysis in R) (Parnell et al. (2010); Jackson (2013)). Es un modelo de mezcla bayesiano que incorpora incertidumbres y no solo valores absolutos o medios para los trazadores de las fuentes. A diferencia de otros softwares similares, CSSIAR, hace posible incorporar algunas correcciones y modificaciones que el usuario necesite, como: corrección con metanol, crear un conjunto de datos diferente según el número de mezclas o



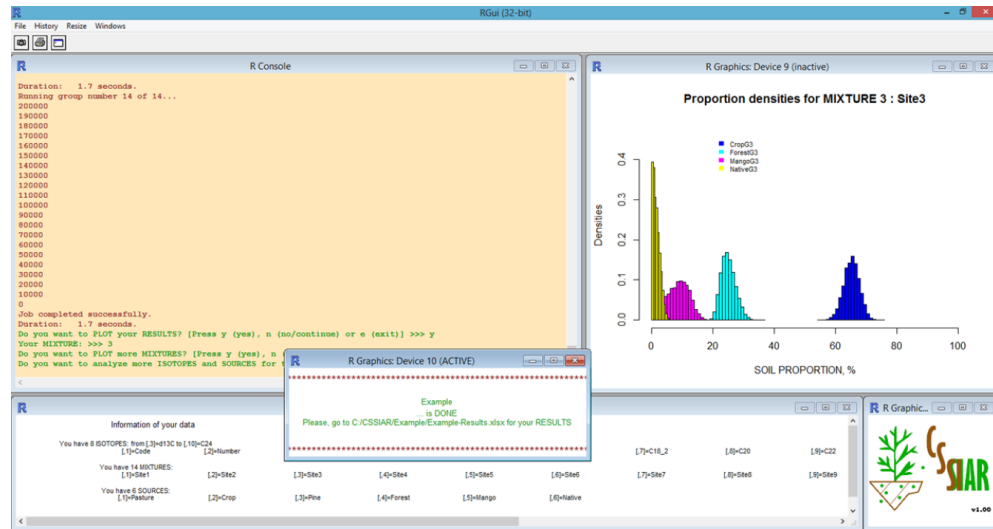


Figura 4.14: Entorno gráfico del MM CSSIAR.

fuentes que el usuario desee analizar y el cálculo de las proporciones del suelo utilizando la proporción isotópica. Además, este software proporciona el análisis de grandes conjuntos de datos y brinda información estadística más detallada, como la incertidumbre en las proporciones resultantes.

Tanto IsoSource como CSSIAR fueron creados para ser usados con trazadores isotópicos pero pueden ser utilizados con datos de concentraciones indistintamente.

# Capítulo 5

## Región de Estudio: selección, descripción y principales características

### 5.1. Motivos de la elección de la Región de Estudio

Debido al rápido avance de la frontera agropecuaria en la provincia de San Luis, motivada principalmente por el aumento del consumo alimenticio, se produce un aumento de los problemas ambientales (como la erosión y salinización de los suelos y el deterioro de la calidad del agua de los ríos y arroyos). Esto genera una tensión entre producir alimentos y proteger los recursos naturales. Este conflicto es el que nos motiva a dar cuenta, por medio de análisis científicos, del estado de erosión en el que se encuentra una zona con alta presión de producción agropecuaria de la región semiárida del centro del país.

La región de estudio es una subcuenca de la cuenca Río Volcán, ubicada en el municipio de Estancia Grande, a la que hemos denominado *Sub-cuenca Estancia Grande*. La misma se encuentra a 23 km al noreste de la ciudad de San Luis, lo cual facilitó el traslado para realizar todas las campañas de muestreo. El apoyo e interés del intendente de la localidad y de los vecinos de la región también fue un factor importante a la hora de seleccionar la región de estudio.

## 5.2. Características principales de Sub-cuenca Estancia Grande

### 5.2.1. Geología y Geomorfología

#### Geología

El área en estudio, abarca una porción de basamento representado por el sector suroeste de las Sierras Centrales de San Luis, perteneciente a la provincia geológica de Sierras Pampeanas, y una porción de cobertura sedimentaria neógena.

La descripción geológica de estas unidades geológicas es tomada de [Ortiz Suarez et al. \(2014\)](#): “Actualmente se considera que el basamento de la sierra está constituido por tres complejos metamórficos nombrados por [Sims et al. \(1997\)](#) como Complejos Metamórficos Nogolí (CMN), Pringles (CMP) y Conlara (CMC), compuestos principalmente por gneises, migmatitas, anfibolitas y esquistos, estos afloran en fajas meridianas y los contactos entre ellos son principalmente tectónicos mediante zonas de cizalla dúctil de dirección NE-SO y de variado espesor ([Sato et al. \(2003\)](#)). El área en estudio, está representada por la porción más austral del CMP, intruido por el Complejo Máfico-Ultramáfico La Jovita – Las Águilas y por cuerpos magmáticos Cábrico-Ordovísicos y Devónicos. Toda el área se encuentra afectada por fajas de cizallas dúctiles regionales que registran intensos eventos compresivos durante la orogenia famatiniana.”

La descripción de la cobertura sedimentaria es tomada de ? : “La Cobertura Sedimentaria Neógena esta formada por conglomerados y areniscas (Fm. Paso de las Carretas), loess y sedimentos loessoides (Fm. Las Barranquitas y Fm. Algarrobito), arenas y gravas actuales.”

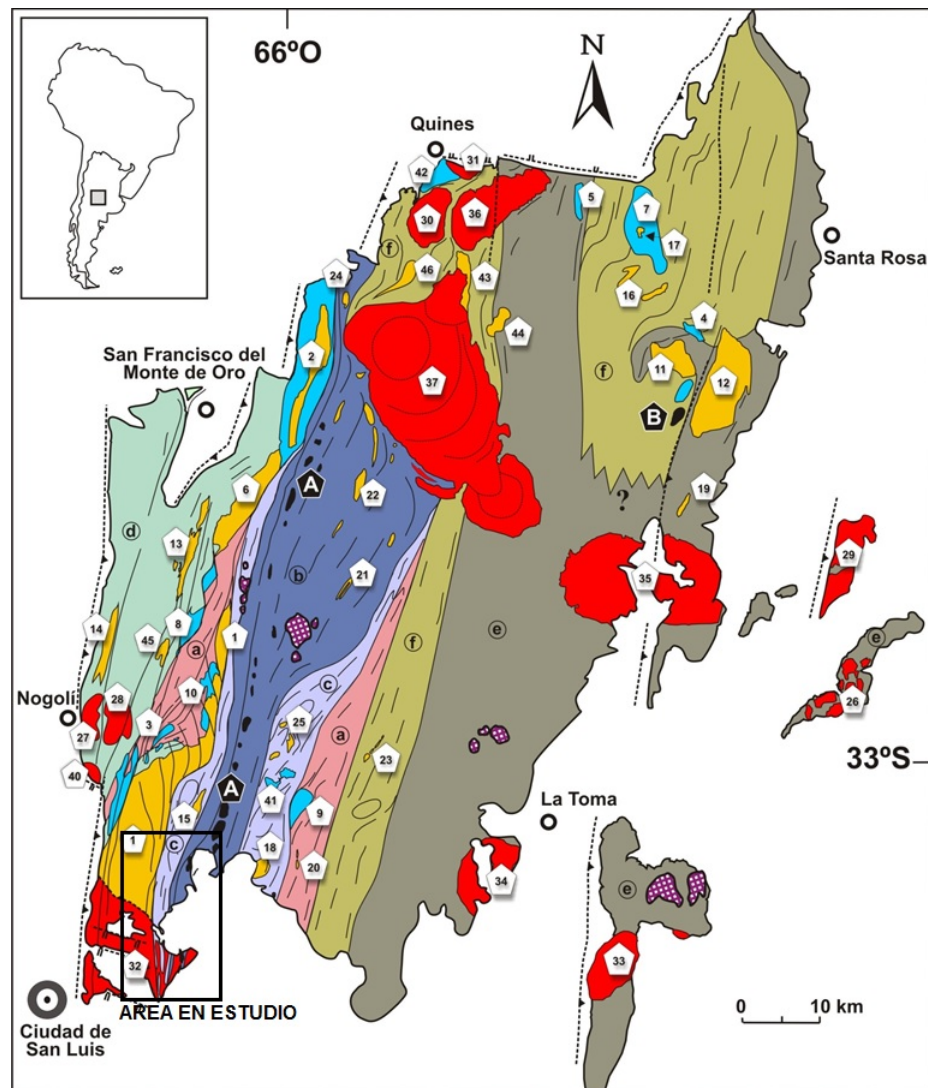


Figura 5.1: Mapa del basamento de las Sierras Centrales de San Luis. Adaptado de [Ortiz Suárez et al. \(2014\)](#)



Figura 5.2: Leyenda del mapa de la figura 5.1

## Geomorfología

La diferenciación geomorfológica realizada por [González Díaz and Fauqué \(1981\)](#) es la de mayor relevancia desde el punto de vista regional, por el detalle con el que este autor ha cartografiado las unidades reconocidas, como lo indica el mapa de la figura 5.3 y el cuadro 5.4. La cuenca Río Volcán, se enmarca dentro de las unidades “Sierras de San Luis” y “Depresión Oriental”

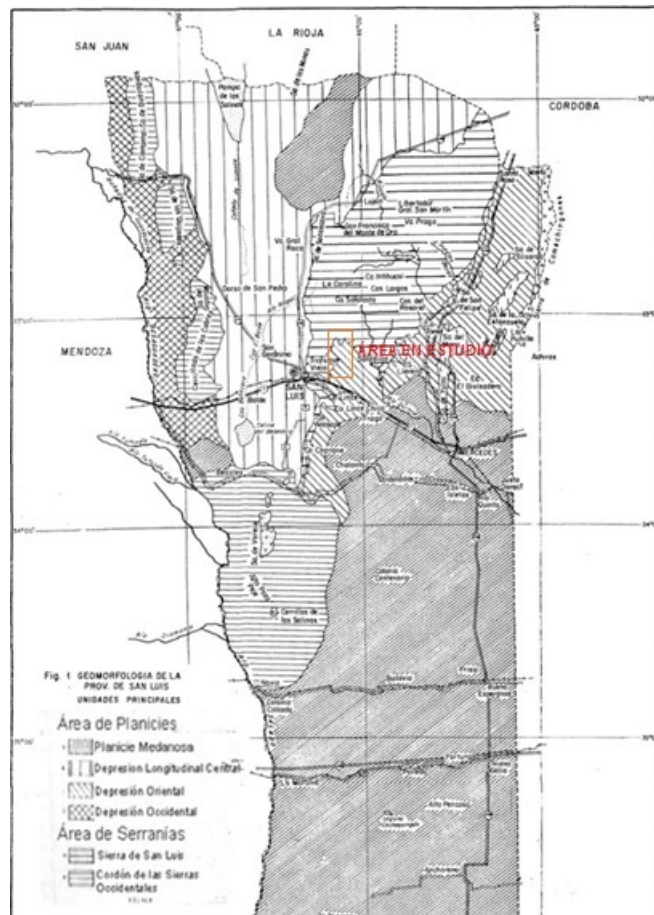


Figura 5.3: Mapa de la geomorfología de la zona de estudio. (Tomado y modificado de [González Díaz and Fauqué \(1981\)](#)).

UNIDAD PRINCIPAL	UNIDADES SECUNDARIAS		SUBUNIDADES
I-AREAS DE PLANICIES		1- AUSTRAL	a-Zona oriental y sur oriental b-Zona central o media c-Zona norte oriental d-Zona occidental
		2- ZONAS MEDANOSAS AISLADAS	a-Sur de Navia b-Noroeste de Beazley c-Cuña medanosa septentrional d-centro y noroeste del Conlara e- Médanos vivos
	B- DEPRESION LONGITUDINAL		a-Pedimentos b-depósitos pedemontanos proximales y distales c-Planicies de agradación pedemontana d-Remanente planicie loessica e-Médanos de borde salino f-Playa salina
	C- DEPRESION ORIENTAL		a-planicie de agradación pedemontana b-Planicie loessoide c-Sierra aisladas inferiores d-Valles de los Ríos Conlara y Quinto
	D- DEPRESION OCCIDENTAL Y AMBIENTE DE LA CUENCA DESAGUADERO SALADO		Depósitos de terrazas fluviales barréales y lagunas temporarias
II- AREAS DE SERRANIAS	A- SIERRA DE SAN LUIS		Estructura de bloques escalonados (elevados y rotados), remanentes de pedimentos y estructuras volcánicas
	B- CORDON DE LAS SERRANIAS OCCIDENTALES		B1-Ambiente septentrional B2-Ambiente Austral

Figura 5.4: Clasificación jerárquica geomorfológica (tomado de [González Díaz and Fauqué \(1981\)](#)).

La descripción de estas unidades son detalladas por [González Díaz and Fauqué \(1981\)](#):

*Depresión Oriental:*

“La Depresión Oriental constituye una depresión estructural (graben), rellenada por acumulaciones pedemontanas (intermontanas) y por material loessoide que caracteriza la “Planicie Loessoide”. Se halla limitada al Este por la abrupta escarpa de falla de la sierra de los Comechingones, al Oeste por la suave pendiente de inclinación del bloque de la sierra de San Luis, que se hunde gradualmente en la planicie pedemontana, principalmente constituida por depósitos loessoides, hacia el Norte penetra en Córdoba, mientras que, por el Sur, el río Quinto constituye su límite natural. La



unidad de Depresión Oriental, según [González Diaz and Fauqué \(1981\)](#), se divide en cuatro subunidades: planicie de agradación pedemontana, planicie loessoide, sierras aisladas del interior de la cuenca y valles de los ríos Conlara y Quinto. El área en estudio, corresponde al relieve escalonado de la planicie loessoide, formado por influencia de la estructura en bloque cubierta. La planicie loessoide, es un extenso sector pedemontano, que margina los sectores, este, sur y sudeste de la Sierra de San Luis. Es un área cubierta por loess re TRABAJADO y limos, susceptible a la erosión fluvial en cárcavas.”

*Sierras de San Luis:*

“La Provincia Geológica de Sierras Pampeanas se caracteriza por un paisaje dominado por cordones serranos y valles intermontanos de orientación submeridiana. Localmente los valles y serranías presentan desniveles relativos que no superan los 300 metros de altura y su rasgo más notorio corresponde a la marcada asimetría transversal en las laderas de dicha sierra, con un flanco Occidental corto y escarpado y otro Oriental mucho más extenso y de suave pendiente. El origen de esta asimetría está relacionado al levantamiento diferencial de los bloques rocosos a partir de fallas inversas localizadas comúnmente en el flanco occidental. La Región Geomorfológica de la Sierra de San Luis comprende el ámbito de la sierra homónima con una longitud de 150km y un ancho máximo de 70km en su zona central, donde alcanza sus máximas alturas (aprox. 2200 m.s.n.m). En planta presenta una morfología ovoidal con su eje mayor en dirección NNE-SSO. Debido a la asimetría de las laderas, más del 80 % de la superficie serrana corresponde a la ladera Oriental caracterizada por una suave pendiente regional al Este. Esta configuración morfológica ha determinado el mayor desarrollo de los sistemas hídricos sobre el flanco Oriental y explica la presencia de las principales cuencas hidrográficas del territorio provincial como son las del río Quinto y el río Conlara. Posteriormente a la formación en profundidad de los materiales ígneos y metamórficos que constituyen las elevaciones serranas, estos fueron llevados a superficie mediante la actividad de fallas y la erosión de la cobertura sedimentaria. La intensa actividad de los procesos exógenos sobre estas rocas, en particular la acción erosiva ejercida por el agua de escurrimiento superficial a lo largo del tiempo geológico, dio lugar a un paisaje serrano dominado por la presencia de valles fluviales. Los productos de la erosión fluvial (detritos) generados



principalmente durante diferentes periodos del Cenozoico, fueron depositados en las zonas bajas rellenando así parcialmente las zonas deprimidas tectónicamente. En el presente y desde al menos la época de la colonia, existen condiciones climáticas semiáridas donde la principal actividad morfogenética está desarrollada nuevamente por el agua. La acción de la escorrentía superficial es en la actualidad la principal responsable del modelado del paisaje a través de la acción erosiva (erosión laminar y en cárcavas) y agradacional (depósitos pedemontanos, depósitos de llanura aluvial y deltas lacustres). A ella se suman en forma subordinada otras acciones como la producida a través de procesos gravitacionales (deslizamientos y caídas de rocas) y también la erosión y depositación eólica, pero con mucha menor magnitud que la mencionada previamente.”

### 5.2.2. Clima

Si bien, en general, la provincia de San Luis presenta clima de tipo continental seco, las particularidades del relieve y la circulación atmosférica local generan una marcada diversidad climática. La descripción del clima de la zona de estudio, se realiza en base a los datos oficiales existentes en el Servicio Meteorológico Nacional (SMN), material bibliográfico de la provincia y datos recabados de la Red de Estaciones Meteorológicas (REM) de San Luis. En general, el clima del área de Estancia Grande, es húmedo con una temperatura media anual de 17 °C, media invernal de 8 °C y estival de 24 °C. Las lluvias disminuyen de este a oeste y se dan principalmente en verano, entre los meses de octubre y marzo y presentan recurrentes precipitaciones en forma de granizo durante el verano. En invierno son casi nulas y pueden llegar a precipitar en forma de nieve sobre las sierras por encima de los 1000 msnm. En la zona serrana el bioma es árido, aunque en las laderas orientales de las sierras se desarrolla el bioma templado serrano, más húmedo que el anterior, ya que la falda de la sierra se comporta como frente de condensación para el viento del Atlántico.

La provincia de San Luis se sitúa, por su latitud, dentro de las zonas de los climas templados y se caracteriza por tener grandes diferencias estacionales: inviernos fríos y veranos calurosos, producto de su continentalidad. El factor natural que interviene principalmente en el clima provincial es la disposición del relieve serrano que favorece las precipitaciones orográficas en las laderas de barlovento mientras

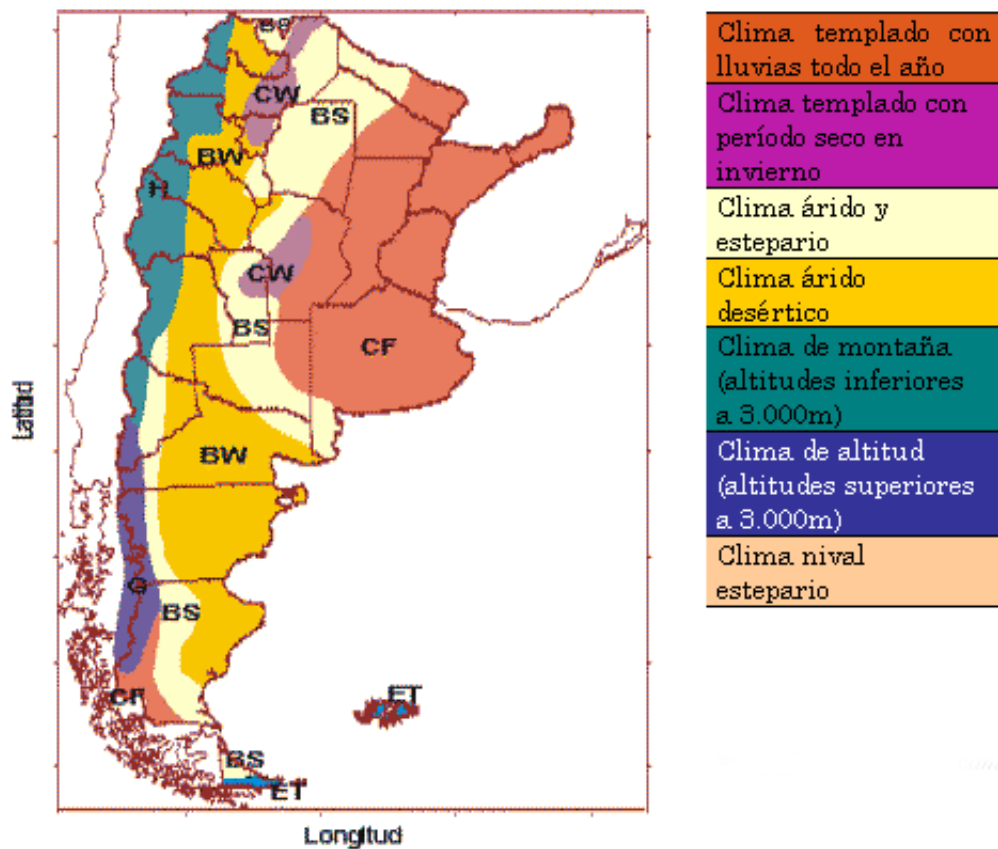


Figura 5.5: Diferenciación de los diferentes tipos de clima de la Rep. Argentina. Derivado de la Clasificación mundial de Köppen, mejorado, modificado y vectorizado por Ali Zifan

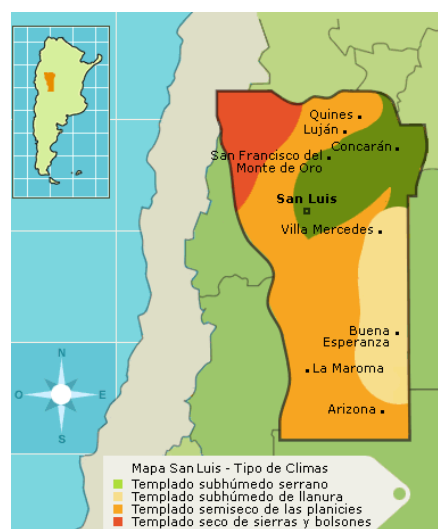


Figura 5.6: Unidades climáticas de la provincia de San Luis (tomado de Capitanelli, 1989)

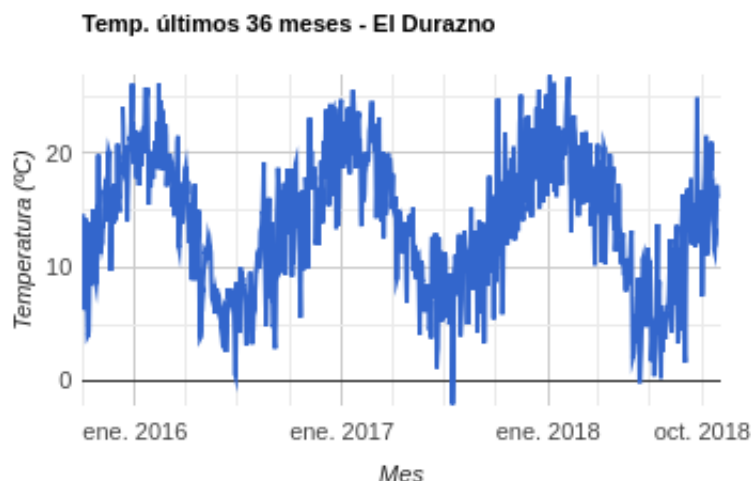


Figura 5.7: Temperatura media diaria para los últimos 36 meses (de octubre 2015 a octubre 2018). Datos proporcionados por la estación meteorológica de El Durazno (Tomado de REM, ULP).

que las de sotavento no sólo reciben menos agua, sino que, con la disminución de las alturas, crecen las temperaturas y la sequedad del aire. [Capitanelli et al. \(1989\)](#) estableció cuatro unidades climáticas para la provincia de San Luis: 1) templado subhúmedo serrano, 2) templado subhúmedo de llanura, 3) templado semiseco de las planicies, y 4) templado seco de sierras y bolsones. Las condiciones climáticas en la zona de estudio, corresponden a templado subhúmedo serrano. (figura 5.6).

#### 5.2.2.1. Variables atmosféricas

Las variables atmosféricas más relevantes son la temperatura, las precipitaciones, la humedad relativa y la dirección y velocidad de los vientos. La información recabada pertenece a la Estación Meteorológica El Durazno (REM).

##### Temperatura

La temperatura estival oscila entre los 21 °C y 27 °C. El invierno suele tener noches frías con temperaturas mínimas por debajo del 0 con heladas, pero los días suelen ser agradables con temperaturas máximas que median entre los 6 °C y los 10 °C. En la figura 5.7 se muestran los registros de temperatura de 3 años, de octubre de 2015 a octubre de 2018. La temperatura aumenta coincidiendo con las precipitaciones a partir de los meses octubre y noviembre, con un pico máximo entre los meses de diciembre y enero. Luego comienza a descender.

##### Precipitaciones y humedad relativa

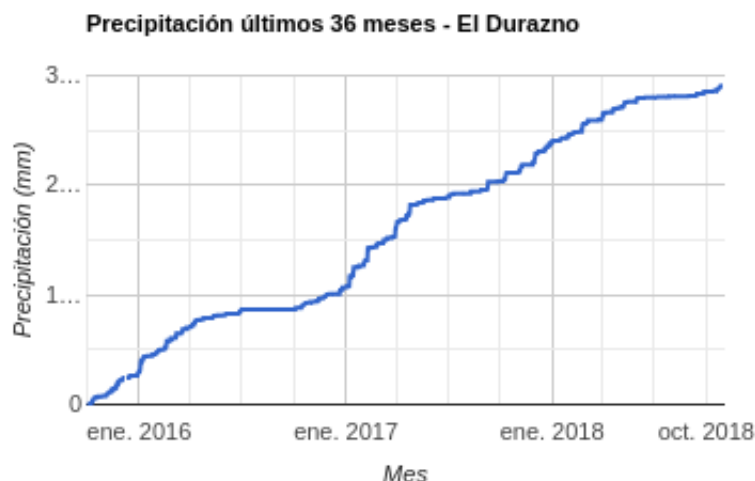


Figura 5.8: Precipitación acumulada diaria para los últimos 36 meses (de octubre 2015 a octubre 2018). Datos proporcionados por la estación meteorológica de El Durazno (Tomado de REM, ULP).

La temporada de lluvias comienza entre octubre y noviembre y culmina en los meses de marzo y abril. Las lluvias invernales son cada vez más escasas, pero a veces suelen registrarse algunos temporales, con predominio de neblinas, en esas condiciones suele nevar en la sierra. En la figura 5.8 se muestra la precipitación acumulada en 3 años (de octubre 2015 a octubre 2018), en este periodo la precipitación acumulada es de 2912 mm, con lo que la precipitación promedio anual en estos 3 años es de 970 mm. Sin embargo el promedio de precipitación de los últimos 10 años es de 815 mm anuales.

El valor de humedad relativa promedio anual es de 62 %.

### Vientos

La configuración climática de la provincia lo constituye el desplazamiento de las grandes masas de aire sobre el territorio de la provincia, cuyas direcciones se representan en la figura 5.9. La descripción de las vientos predominantes de la provincia de San Luis esta descrita por ? : “El Noroeste de la Provincia de San Luis pertenece a la llamada ”Diagonal árida” de la Argentina, entre las Sierras de San Luis al Este y la Cordillera de los Andes, al Oeste. Éstas impiden la llegada de las lluvias y los vientos húmedos provenientes de los océanos Atlántico y Pacífico. La diagonal árida se extiende desde el Golfo de Guayaquil, en Ecuador, hasta el sur Patagónico. Describe un área de influencia de orientación Noroeste-Sureste. Ésta diagonal es producto de la influencia de los centros anticiclónicos, emisores de los

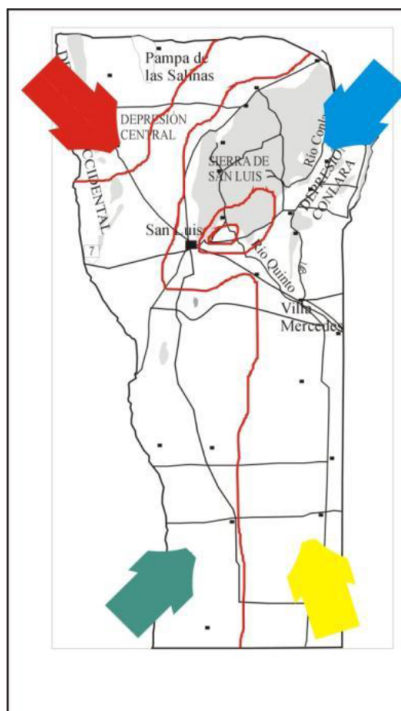


Figura 5.9: Mapa de vientos predominantes en la provincia de San Luis.

vientos húmedos y frescos que se desarrollan aproximadamente a los 30° de latitud Sur. Uno en el océano Pacífico y otro en el Atlántico. Ambos emiten vientos en sentido contrario a las agujas del reloj. El Este de la Provincia recibe la influencia de las masas de aire cálido y húmedo del Noreste y húmedo y frío del Sureste. Cuando estas masas de aire se elevan a causa del relieve, se enfrían, condensan el agua que contienen y precipitan en territorio provincial. El Oeste, en cambio, recibe la influencia de las masas de aire cálido y seco del Noroeste y frío y seco del Suroeste. De esta manera, quedan delimitados los cuatro dominios climáticos: 1°) Templado subhúmedo serrano: al Noreste, en las sierras y el valle de Concarán. 2°) Templado subhúmedo de llanura: al Sureste, con precipitaciones escasas. 3°) Templado semi-seco: en las depresiones salinas del Norte y del Centro, como también en la planicie del Suroeste. Cuenta con lluvias escasas y de verano, que no alcanzan a alimentar los cursos de agua, mantener húmedos los suelos ni ofrecer suficiente riego para la vegetación. 4°) Templado seco: en el Noroeste, con altas temperaturas que en verano a veces superan los 40° C. Esta zona, tiene una acentuada escasez de lluvias y es el área que registra la mayor deficiencia de agua en la provincia.”

### 5.2.3. Hidrología

La hidrología de la provincia de San Luis ha sido caracterizada por [Ivkovic et al. \(2000\)](#): “Los procesos geológicos, geomorfológicos e hidrológicos pasados y presentes son de gran importancia, en vista de los cambios tectónicos y paleoclimáticos que han afectado la región. El bloque de fallas que generó el levantamiento de las sierras de San Luis y las sierras de Comechingones y cuencas asociadas, ha tenido un impacto importante en el patrón de distribución de lluvias, el escurrimiento y las aguas subterráneas. La altitud de las sierras favorece las lluvias orográficas. Al igual que en las fases más húmedas del Pleistoceno, las fuertes pendientes Occidentales de las sierras favorecen en la actualidad el escurrimiento rápido de las lluvias y la recarga de las cuencas adyacentes. Estas cuencas están formadas por sedimentos Terciarios y Cuaternarios, en donde gran parte de la lluvia se infiltra y se almacena como agua subterránea. El sistema de agua subterránea se recarga por el efecto de las lluvias que se infiltran en depósitos de abanicos aluviales y de corrientes efímeras que fluyen desde las sierras.”

Hidrológicamente el área en estudio corresponde casi totalmente a la Cuenca del Bebedero, aunque comparte la porción este con la Cuenca del Río Quinto, mientras que hidrogeológicamente, corresponde en parte a la Cuenca del Río Quinto, y en parte a la divisoria de aguas entre esta cuenca y la del Bebedero Este.

#### Hidrología local

El sub cuenca de estudio esta contenida en una región más amplia donde quedan circunscriptos tres cuerpos de agua artificiales, definidos de norte a sur como: dique Berta Vidal de Battini, dique La Estrechura y dique Cruz de Piedra (Ver características en la tabla [5.11](#) El dique Berta Vidal de Battini, se encuentra emplazado sobre el cauce del arroyo Las Vegas, al noroeste del área en estudio, representando la cabecera de la subcuenca estudiada. Alimenta al río El Durazno, el que aguas abajo, junto al río Estancia Grande, alimentan el dique La Estrechura y en su desembocadura, conforman el Río El Volcán. El dique La Estrechura, está ubicado al norte de la localidad de El Volcán, donde además de los ríos el Durazno y Estancia Grande, desagua el Arroyo Las Mondinas. El río El Volcán, nace del vertedero del dique La Estrechura, al norte de la localidad homónima. Dicho río, atraviesa el valle donde se ubica la villa de El Volcán. Tiene como tributario al arroyo El Gato, que se le

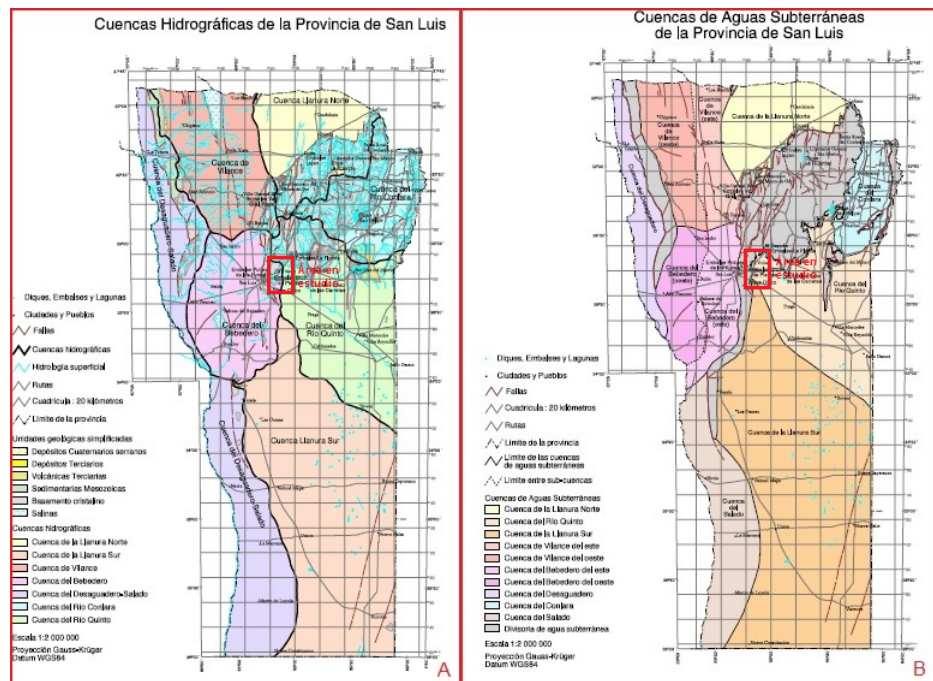


Figura 5.10: A: Mapa de cuencas hidrográficas de la provincia de San Luis. B: Mapa de cuencas hidrogeológicas de la provincia de San Luis. Tomado de Ivkovic et al. (2000)

Nombre	Ubicación	Alimentación	Superficie del embalse	Sup de Almacenamiento	Altura del dique
Berta Vidal de Battini	Límite Norte de El Durazno Bajo	A° Las Vegas	16 has.	1,65 hm <sup>3</sup>	42m
La Estrechura	Paraje La Estrechura, localidad El Volcán	Río El Durazno, río Estancia Grande	50,1 has.	2,61 hm <sup>3</sup>	22,5m
Cruz de Piedra	Juana Koslay	Río Volcán, río Los Puquios	154 has.	12,6 hm <sup>3</sup>	25m

Figura 5.11: Características de los embalses existentes en el área.

une cuando el curso de agua ha atravesado la localidad. El río El Volcán, descarga su caudal, junto al río Los Puquios y a otros arroyos, en el dique Cruz de Piedra. Como el régimen es pluvio-estival, los ríos y arroyos de la cuenca, tienen un caudal irregular a lo largo del año. En invierno se mantienen con las aguas subterráneas aumentando considerablemente al producirse lluvias de verano. Es en el verano cuando se producen las crecidas durante las cuales el río alcanza niveles extraordinarios. Un mapa hidrográfico se muestra en la figura [5.12](#).

#### **5.2.4. Suelos: características y vegetación nativa**

##### **Características de los suelos**

Los tipos de suelos de la región corresponden al orden Molisoles según la Carta de suelos y vegetación de la provincia de San Luis ([Peña Zubiate et al. \(2006\)](#)), los cuales se encuentran comprendidos dentro del régimen de humedad ústico y de temperatura térmica estimada en 20 °C promedio anual a 50cm de profundidad. Dentro del grupo de los Molisoles es posible encontrar en la zona de estudio, la presencia de subtipos o grandes grupos de suelos conocidos como Haplustoles (5) y Haplustoles someros (6) como indica la Figura [5.13](#):



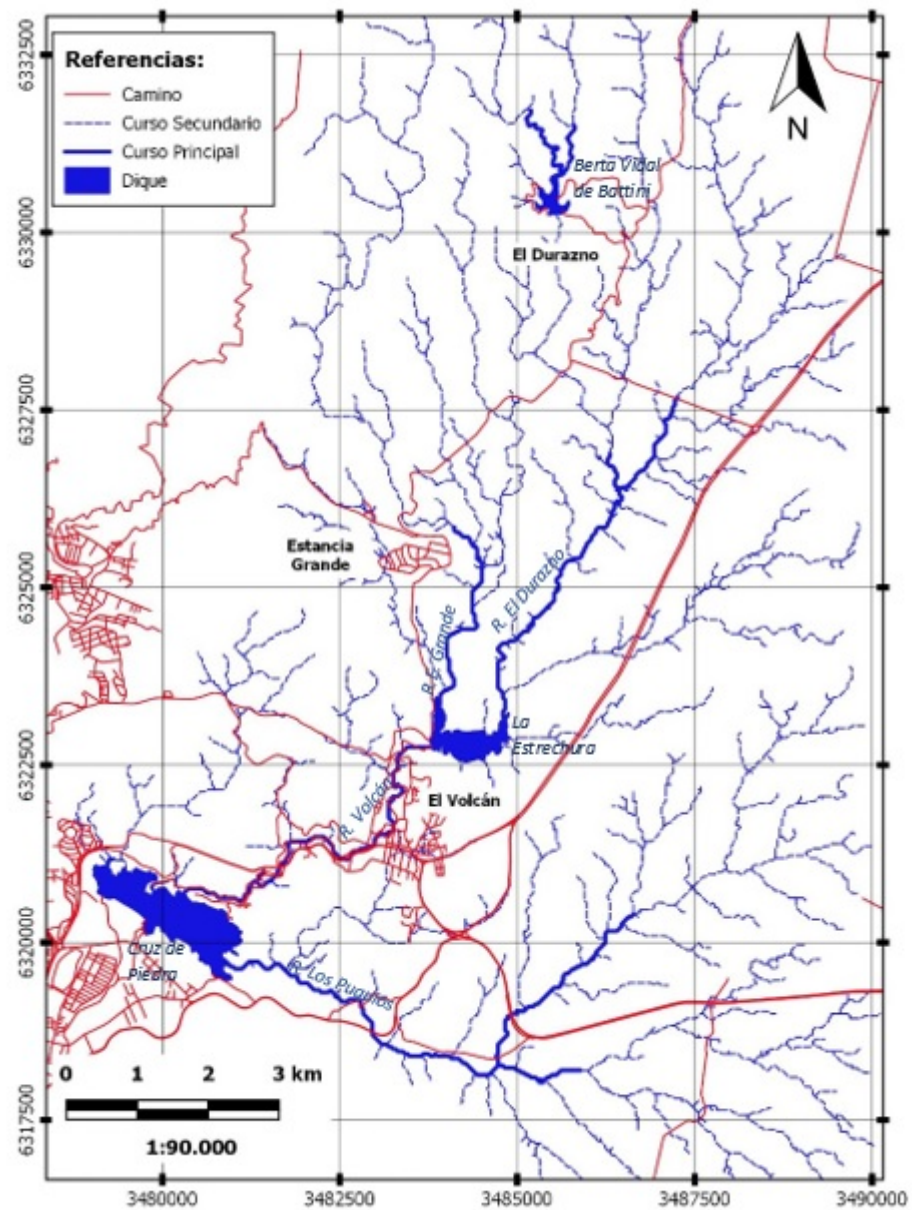


Figura 5.12: Mapa de Hidrografía local.

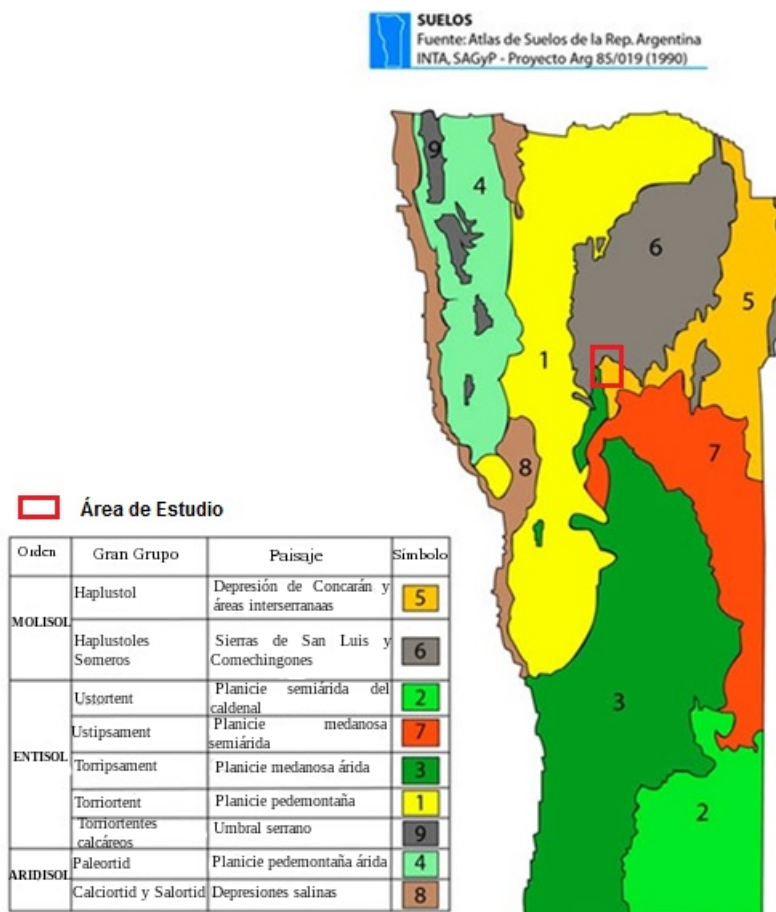


Figura 5.13: Mapa de distribución de los suelos en la provincia de San Luis. Fuente: Atlas de Suelo de la Rep. Argentina. INTA, SAGyP-(1990)

La carta de suelos de la República Argentina, Hoja San Luis, Provincia de San Luis, 2006, confeccionada por el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), define como unidades taxonómicas las “series de suelo”, según el sistema Soil Taxonomy, 1975 (segunda edición de 1999). La región de restudio corresponde a una zona representada por la unidad taxonómica *La Florida* descrita por [Peña Zubiate et al. \(2006\)](#): “Los suelos de la serie La Florida, se desarrollan en los faldeos pre-serranos de relieve ondulado y hasta colinado en parte. Los materiales originarios son sedimentos de textura franca del holoceno. Son algo excesivamente drenados, de poco desarrollo genético. Antiguamente eran conocidos como castaños, en áreas ligeramente inclinadas. Existen también suelos someros con 55 cm de espesor que descansan sobre tosca o roca, son series menores pertenecientes a los subgrupos petrocálcicos o líticos respectivamente. Las limitaciones principales son: semiaridez, erosión hídrica moderada y peligro a la erosión en zanjas.” Las características del

perfil del suelo se presentan en las siguientes tablas:

Horizonte	Descripción
Ap	0-14 cm; pardo grisáceo muy oscuro en húmedo y pardo en seco; franco; bloques subangulares, finos, moderados; suelto, friable, no plástico, no adhesivo; límite inferior, abrupto y suave. 5 % de gravilla.
A1	14-22 cm; pardo grisáceo muy oscuro en húmedo y pardo grisáceo en seco; franco arenoso; ligeramente duro, firme no plástico, no adhesivo; límite inferior claro y suave. 5 % de gravilla.
ACk	22-59 cm; pardo oscuro en húmedo y pardo en seco; franco arenoso pesado; bloques subangulares; gruesos, débiles; suelto friable, no plástico, no adhesivo; carbonatos libres, reacción violenta; límite inferior, claro y suave. 10 % de gravilla.
Ck	más de 59 cm; pardo a pardo oscuro en húmedo y pardo claro en seco; franco; grano simple; suelto, muy friable, no plástico, no adhesivo; carbonatos libres, reacción violenta. 15 % de gravilla, presencia de turritélidos (gasterópodos, fósiles pequeños). Se perforó hasta 1,7 m.

Tabla 5.1: Descripción técnica del perfil de la Serie La Florida. Fuente: [Peña Zubiate et al. \(2006\)](#)

PERFIL TIPO DE LA SERIE LA FLORIDA	
Ubicación	Latitud S: 33°08' Longitud W: 66°04'
Secuencia de horizonte	Ap-A1-ACk-Ck
Grado de pendiente	de 1 a 2 %
Grado de escurrimiento	muy rápido
Grado de permeabilidad	moderada
Clase de drenaje	bien a excesivo
Nivel freático	no observado
Grado actual de erosión eólica	sin erosión
Grado actual de erosión hídrica	moderada
Grado de peligro de erosión eólica	no hay
Grado de peligro de erosión hídrica	moderada
Grado de peligro de cobertura por agua	No hay
CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA SE LOS SUELOS DE LA SERIE LA FLORIDA	
Orden	Molisol
Suborden	Ustol
Gran Grupo	Haplustol
Sub grupo	Haplustol éntico
Nominación: Haplustol éntico, limosa gruesa, mixta, térmica	
LA FLORIDA	

Tabla 5.2: Características de la serie La Florida. Extraído de la Carta de Suelos de la República Argentina, Hoja San Luis ( [Peña Zubiate et al. \(2006\)](#))

Según el mapa general de los regímenes de humedad y temperatura de los suelos para la República Argentina, trazado por Van Wambeke y Scoppa en 1976, el área estudio queda incluida en la zona de régimen de humedad ústico y de temperatura térmica. El régimen ústico indica escasa humedad en los suelos, pero lo suficiente en una época del año como para permitir la realización de determinados cultivos. En el régimen de temperatura térmico, la temperatura media anual del suelo es igual o mayor de 15°C pero inferior a 22°C y la diferencia entre las medias de verano e invierno es mayor de 5°C a 50 cm de profundidad.

### **Vegetación nativa**



Figura 5.14: Mapa de vegetación natural de la zona en estudio. Extraído de la Hoja San Luis. Peña Zubiate, Carlos Augusto y d'Hiriart, Alberto-Provincia de San Luis Provincia de San Luis.2006.

La importancia de vegetación esta dada por los efectos positivos que tiene en relación a conservación del medio ambiente. La misma es responsable de estabilizar pendientes, retardar la erosión, influye en la calidad del agua de los cauces y mantener el hábitat de especies animales.

Según [Peña Zubiate et al. \(2006\)](#), el ámbito de la carta San Luis fue sectorizado en diez ambientes como lo muestra la figura 5.14. Según este autor, el área en estudio, forma parte de 2 zonas: la región clasificada como 1, llamada *Sierras de San Luis y otras Serranías menores* y la 2 llamada *Área de Cultivos*:

#### 1. Sierras de San Luis y otras serranías menores

“Desde el punto de vista florístico, la vegetación del sector serrano muestra la mayor gama de variantes en la provincia de San Luis, encontrándose bosques, arbustales y también pastizales naturales. Hasta los 1100 msnm, la vegetación es una mezcla de especies de llanura y de sierra y a mayor altitud se hace mas uniforme, con presencia de pastizales de altura. En el sector oeste encontramos una planicie pedemontana con modelado fluvio eólico en donde el talado de los bosques es el factor de mayor influencia en la transformación de la fisonomía original. Los pastizales presentan signos de degradación al igual que los árboles y arbustos que no son muy abundantes.”

#### 2. Área de cultivos

“Comprende principalmente áreas interserranas de relieve ondulado. La fisonomía original ha sido modificada por desmonte para cultivos, principalmente maíz,

sorgo, soja, y pasturas anuales y perennes. Originalmente, corresponde a bosques abiertos de caldén (*Prosopis caldenia*) con isletas de chañar (*Geoffroea decorticans*) y pajonales de *Stipa eriostachya* y *S. tenuissima*.”

### 5.2.5. Sub cuenca Estancia Grande

La cuenca seleccionada como área de estudio es una sub cuenca ubicada en el municipio de Estancia Grande. El Río El Durazno es el cauce de agua principal del área de estudio. La sub cuenca Estancia Grande abarca 1235 hectáreas y se ubica a 23 km al noreste de San Luis. La cuenca estudiada, que se caracteriza por suelos Haplustoles énticos (Staff (1999)) altamente erosionables. Estos suelos se originaron a partir de material loess limoso y poseen un alto nivel de materia orgánica en sus 25 cm superiores. Las precipitaciones varían según la temporada, con una estación seca de mayo a octubre y una temporada de lluvias de noviembre a abril. Las lluvias en la estación seca son escasas y esporádicas, con lloviznas ocasionales. Actualmente la cuenca se esta utilizando para la agricultura (*cultivos de rotación*) y para el ganado. Estos últimos se crían en forma libre sobre *pasturas* o con *vegetación nativa* y también en corrales de engorde, conocidos como *feedlots*. Además, algunos de los campos agrícolas se utilizan para plantaciones de *frutos secos* (nueces y almendras). Hay zonas con vegetación nativa entre las tierras agrícolas y en la parte superior de la cuenca sin presencia de ganado. Existen, como es común en zonas agrícolas, *caminos de tierra* utilizados para el transito de habitantes de la zona y el traslado de los granos y animales. Un mapa de usos de suelo de la sub cuenca Estancia Grande se encuentra en la figura 5.15. En este mapa se han dibujado también las curvas de nivel cada 10 metros. En esta cuenca existen una gran cantidad de cárcavas profundas de paredes verticales. A esta fuente de sedimentos, provenientes de las cárcavas y de las barrancas del río, la llamaremos *bancos*. En la figura 5.16 se muestran algunas fotos de las fuentes de sedimentos identificadas. Con respecto a las prácticas de manejo de cultivos y suelos, durante más de 10 años, se han adoptado sistemas de siembra directa como la práctica principal para el cultivo de granos. Esta práctica ha incrementado el rendimiento de los cultivos y reducido la erosión del suelo. Los principales cultivos trabajados son la soja, el maíz y el trigo. Los herbicidas más utilizados son atrazina y glifosato. No se aplican con la misma regularidad en las



todas las tierras agrícolas los fertilizantes. Los agricultores utilizan principalmente fertilizantes a base de N-P-K, como el nitrato de urea-amonio (UAN) 32-0-0, el fosfato de monoamonio (MAP) 11-52-0, el superfosfato triple 0-46-0 y promotores de crecimiento biológico según el cultivo. El ganado de los feedlots se alimenta con maíz, avena, harina de girasol y heno. También se administran al ganado suplementos minerales de cloruro de sodio, calcio, fósforo y magnesio, que son necesarios para el crecimiento de animales jóvenes.

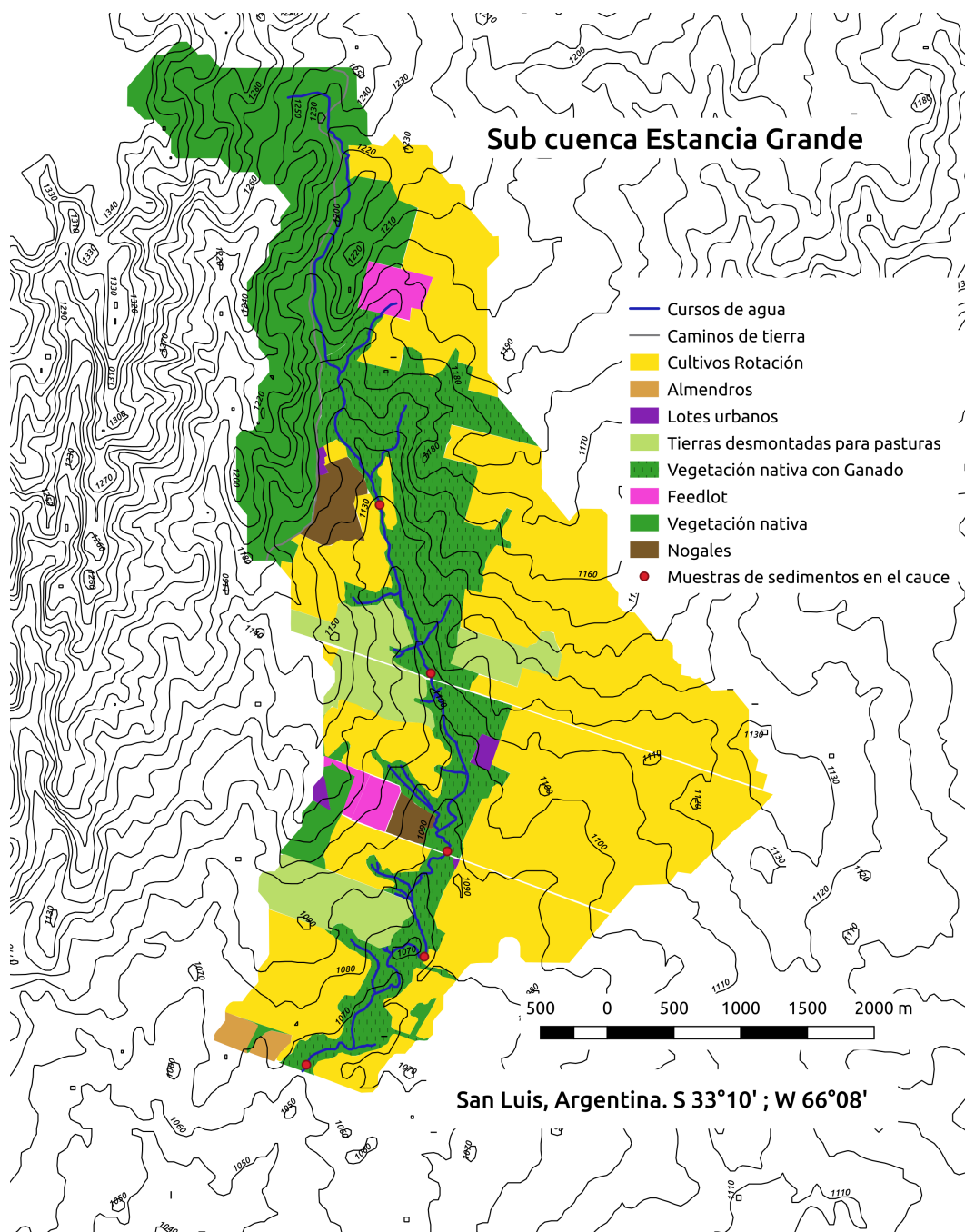


Figura 5.15: Mapa de usos de suelo y líneas de nivel



Figura 5.16: Actividades y usos identificados en la zona de estudio. (a) cultivos rotación, (b) nogales, (c) caminos de tierra, (d) vegetación nativa, (e) Vegetación nativa con ganado, (f) bancos, (g) feedlot y (h) cauce del río en verano.



### 5.2.5.1. Análisis físico-químicos: determinación de la textura y materia orgánica

Los parámetros físico-químicos medidos en una porción de suelo sin actividad agropecuaria del area estudiada se resumen en la tabla 5.3. También se midió en el mismo sitio la materia orgánica del suelo. la porción de suelo se seccionó en capas de 3 cm de altura. Se analizó una muestra de cada capa. Para la determinación de la textura, las muestras fueron secadas a 100°C, disgregadas y tamizadas con tamiz de 2 mm. Se utilizó el método del Hidrómetro de Bouyoucos [Gee and Or \(2002\)](#) para determinar el porcentaje en peso de las fracciones de arcilla, arena y limo. La clasificación fue realizada siguiendo el triángulo de texturas de suelo.

Para la determinación del contenido de materia orgánica se utilizó el método conocido como pérdida por ignición según [Nelson and Sommers \(1996\)](#).

En la tabla 5.3 se puede ver que la mayoría de las capas presentan suelos francos. En la misma tabla se encuentran los valores encontrados de materia orgánica en cada capa de suelo analizada.

Capa	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clasificación	Materia Orgánica (%)
0 - 3 cm	30,8	48,2	21,0	Franco	2,9
3 - 6 cm	30,8	44,9	24,4	Franco	2,0
6 - 9 cm	30,8	44,9	24,4	Franco	1,6
9 - 12 cm	30,8	44,3	25,0	Franco	1,5
12 - 15 cm	31,5	43,8	24,7	Franco	1,5
15 - 18 cm	33,0	50,7	16,3	Franco limoso	1,6
18 - 21 cm	16,6	48,7	34,7	Franco limo arcilloso	1,7
21 - 24 cm	26,8	54,6	18,6	Franco limoso	2,9
Promedio	28,9	47,5	23,6	Franco	2,0

Tabla 5.3: Análisis de textura del suelo del sitio sin actividad agropecuaria. Las capas superficiales, presentan suelo Franco. En la ultima columna se encuentran los contenidos de materia orgánica en las capas del perfil estudiado.

El mismo análisis de textura y materia orgánica se realizó tambien en el suelo

Capa	Arena ( %)	Limo ( %)	Arcilla ( %)	Clasificación	Materia Orgánica ( %)
0 - 3 cm	25,2	59,5	15,3	Franco limoso	2,1
3 - 6 cm	25,2	59,5	15,3	Franco limoso	2,0
6 - 9 cm	30,2	54,5	15,3	Franco limoso	1,7
9 - 12 cm	23,5	62,9	13,6	Franco limoso	1,6
12 - 15 cm	23,5	61,2	15,3	Franco limoso	1,6
15 - 18 cm	22,5	62,3	15,3	Franco limoso	1,7
18 - 21 cm	26,9	56,2	16,9	Franco limoso	1,7
21 - 24 cm	19,3	65,5	15,3	Franco limoso	0,8
Promedio	24,5	60,2	15,3	Franco limoso	1,7

Tabla 5.4: Análisis de textura del suelo del sitio con actividad agrícola. Todas las capas presentan suelo Franco limoso. En la ultima columna se encuentran los contenidos de materia orgánica en las capas del perfil estudiado.

de un sitio con actividad agrícola (cultivo de rotación). Los resultados se muestran en la tabla 5.4.

# Capítulo 6

## Resultados

### 6.1. Espectrometría Gamma: Calibración , Medidas y Aplicaciones

#### 6.1.1. Calibración en eficiencia del detector de HPGe del GEA-IMASL para medidas en suelos típicos regionales

En esta sección se describe el proceso de calibración en eficiencia del detector gamma del laboratorio GEA (IMASL) con el fin de determinar las concentraciones de radionucleidos gamma en un amplio espectro de energía, considerando las características específicas de los suelos de la región, particularmente la variabilidad en su densidad.

Este proceso de calibración se llevó a cabo para 3 geometrías distintas:

- (a) geometría pote (155 *ml*) con suelo (tamaño de grano menor a 2 *mm*)
- (b) geometría placa Petri (65 *ml*), con suelo (tamaño de grano menor a 2 *mm*)
- (c) geometría placa Petri con sedimento fino (tamaño de grano menor a 63  $\mu m$ )

Las muestras de suelo utilizadas para elaborar los patrones tienen la particularidad de tener diferentes densidades. Este cambio en la densidad del suelo se explica por distintos factores:

- La textura

- La materia orgánica
- La profundidad

Por lo tanto y con el fin de evaluar suelos representativos que incluyan los rangos de variabilidad en sus densidades aparentes, se consideraron alicuotas de suelos regionales acumulados por el laboratorio GEA-IMASL (ver tabla 2.2). En general los suelos más arenosos son más densos (Jones (1983)). Se utilizaron suelos con diferente contenido de materia orgánica, ya que los suelos con mayor contenido de esta son menos densos (Arvidsson (1998)). Además se contaba con muestras de suelo de diferente profundidad, en los cuales también se observan cambios en la densidad.

En las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 se representan, respectivamente, para cada una de estas geometrías, la eficiencia en función de la densidad aparente (masa de suelo seca sobre volumen de la muestra extraída). Dichas curvas se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.4.4.1. Como en todos los casos las curvas son a volumen constante, las mismas representan los cambios de la eficiencia con la densidad del suelo. El fenómeno de auto absorción, que como fuera explicado en el capítulo 2 (sección 2.4) es común para fotones con energías de emisión  $< 200 \text{ keV}$ , se pone de manifiesto en estas curvas para la línea del  $^{210}\text{Pb}$ , con energía 46, 54  $\text{keV}$ .

A medida que la matriz fuente de las emisiones radiactivas es más densa la eficiencia del detector es menor. Esto, traducido en términos físicos, implica que cada vez menos fotones alcanzan el detector a medida que la densidad de la matriz aumenta. Lo que está sucediendo es que efectivamente los fotones son captados por la matriz emisora de radiación. Para las tres geometrías estudiadas concluimos que para las líneas de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^7\text{Be}$  la eficiencia se mantiene prácticamente constante con la densidad. Por el contrario, para el caso de  $^{210}\text{Pb}$  se obtiene un buen ajuste con una función lineal con pendiente negativa. A los efectos de determinar la concentración de este radionucleido en suelo es necesario entonces, hacer las correcciones que se desprenden de este comportamiento lineal

Dado que las concentraciones de actividad esperable para  $^{137}\text{Cs}$  en suelo son bajas (del orden de algunos  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) resulta conveniente en este caso disponer de una geometría que permita contener una masa mayor de suelo. En este caso y cuando se analiza el contenido de  $^7\text{Be}$  en agua de lluvia, resulta conveniente el uso

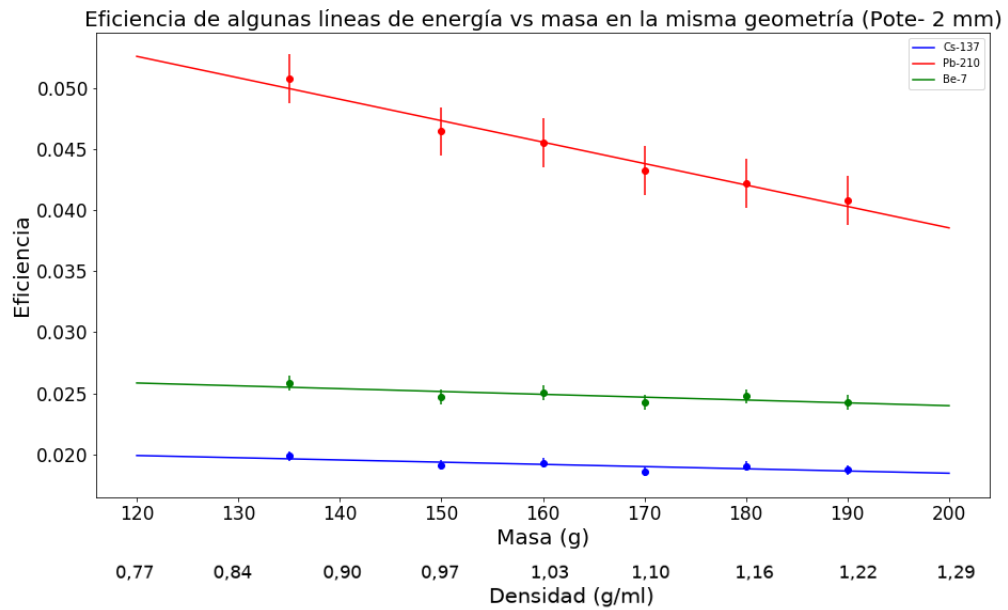


Figura 6.1: Eficiencia en función de la densidad aparente para tres líneas de diferente energía. Geometría estudiada: Pote (155 ml) con suelo < 2 mm.

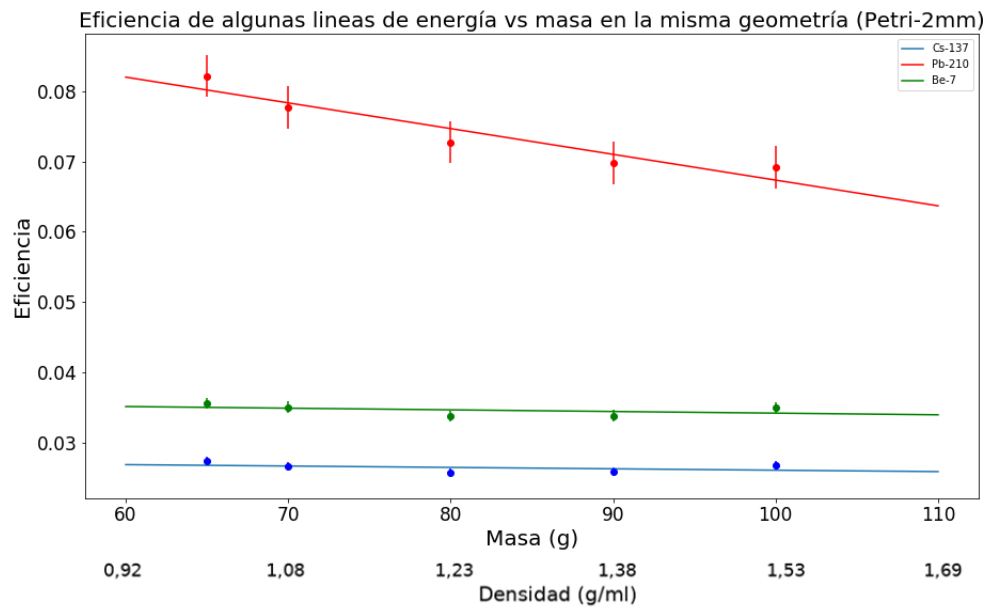


Figura 6.2: Eficiencia en función de la densidad aparente para tres líneas de diferente energía. Geometría estudiada: Placa Petri con suelo < 2 mm.

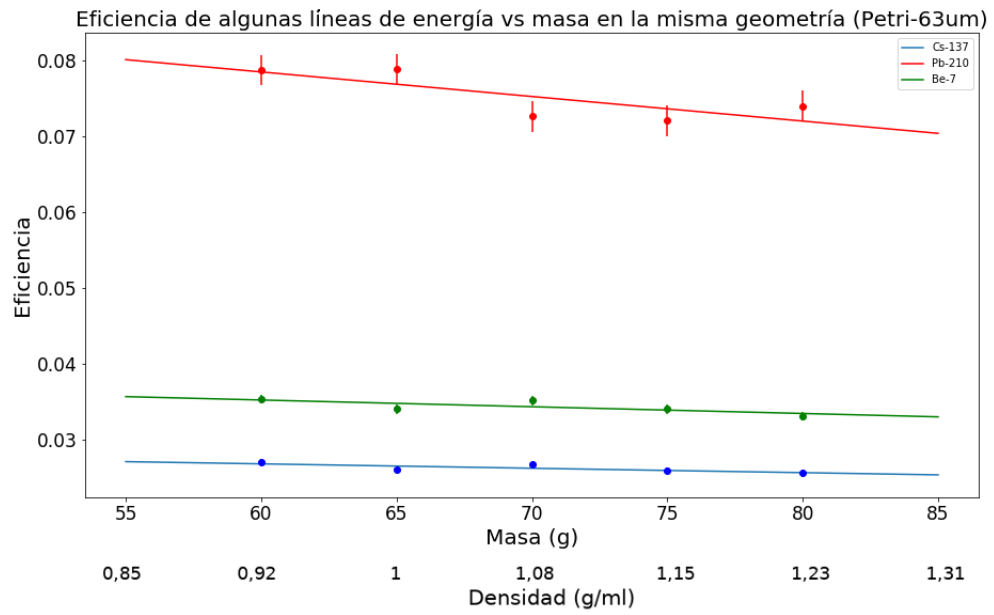


Figura 6.3: Eficiencia en función de la densidad aparente para tres líneas de diferente energía. Geometría estudiada: Placa Petri con sedimento fino ( $< 63 \mu m$ ).

de geometría Marinelli, que tiene una capacidad de 500 *ml*. Con este fin se realizaron patrones Marinelli. Para las mediciones de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^7\text{Be}$  no resulta necesario, debido a que sus líneas de energía son superiores a 200 *keV*, efectuar correcciones por densidad de la muestra. Por lo tanto se confeccionó una sola curva de calibración en eficiencia en función de la energía para cada matriz (suelo y agua). La Figura 6.4 muestra la curva de eficiencia en función de la energía, para la matriz suelo  $< 2 \text{ mm}$ . Y en la Figura 6.5 la curva de eficiencia para el mismo rango de energías, en matriz agua.

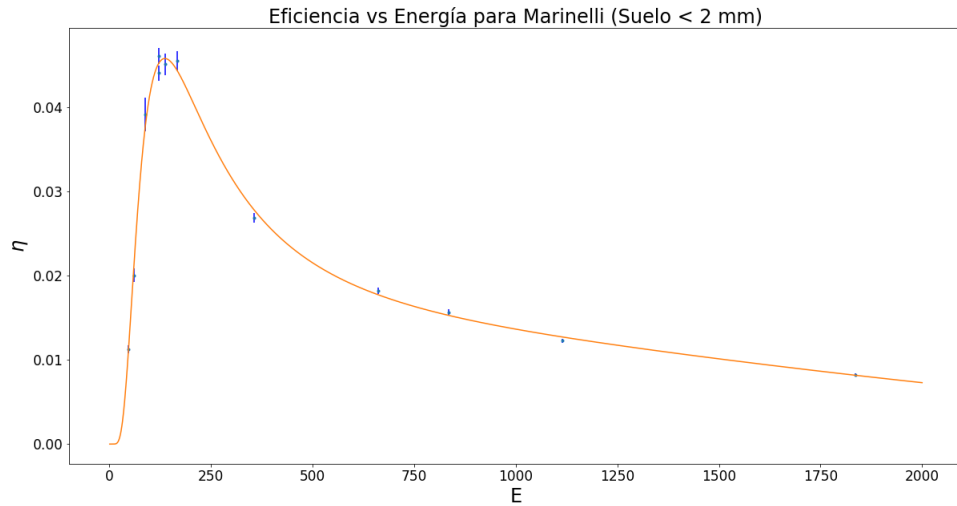


Figura 6.4: Eficiencia en función de la energía de emisión. Geometría estudiada: Marinelli con suelo  $< 2 \text{ mm}$ .

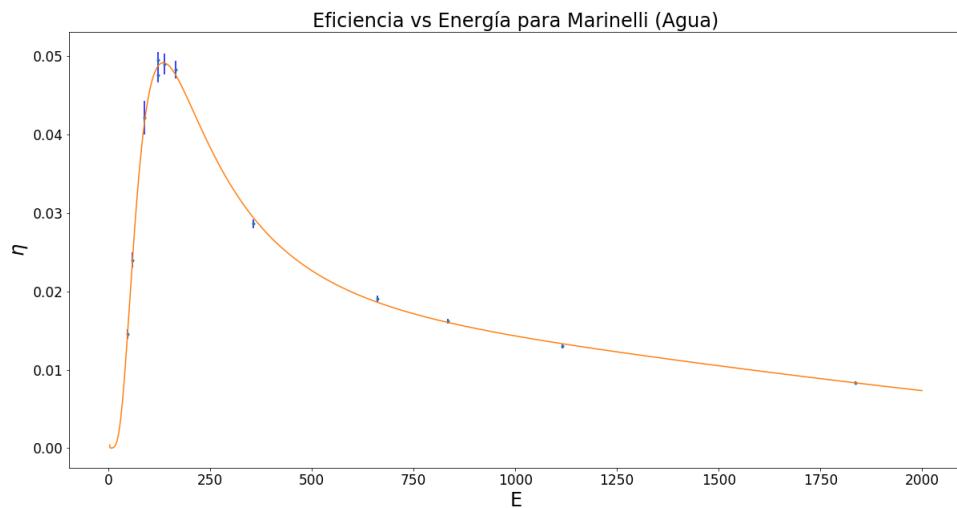


Figura 6.5: Eficiencia en función de la energía de emisión. Geometría estudiada: Marinelli con matriz agua.

### 6.1.2. Validación de las curvas de calibración

Una vez obtenidas las curvas de calibración en eficiencia para las diferentes geometrías se realizó una validación utilizando material de referencia certificado. Dicho procedimiento consiste en evaluar el espectro del material certificado utilizando las curvas y funciones de calibración según la geometría correspondiente. Los materiales

de referencia utilizados provienen de la IAEA (material de referencia IAEA-375 e IAEA-447) y de la CNEA (Fuente Especial Multigamma 81-11). También se utilizó como referencia la muestra de suelo (Sample 05 Soil) con la que el laboratorio participó del ejercicio de intercomparación de IAEA en el 2014 (IAEA (2014)). Como las curvas de calibración fueron realizadas en forma analítica o manual y en forma automática con el software GENIE 2000, se pueden evaluar también los dos métodos de elaboración de las curvas de calibración comparando las actividades obtenidas con las actividades certificadas de los materiales de referencia. En la tabla 6.1 se encuentran las actividades mencionadas. Salvo el caso de las actividades de dos radionucleidos contenidos en la fuente especial multigamma 81-11 ( $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$ ), todas las actividades calculadas de los distintos materiales de referencia y en diferentes geometrías (2 en total) están en acuerdo con los valores certificados. Estos resultados muestran la confiabilidad de las curvas de calibración elaboradas.

### 6.1.3. Incertezas en las Eficiencias

La incertidumbre en la calibración tiene un impacto en la calidad de medición de la actividad de un radionucleido en una muestra. Como los radionucleidos presentes en la muestra tienen características distintas (concentraciones iniciales, vidas medias, probabilidades de emisión, etc.), es necesario analizar la incerteza en la eficiencia ( $\eta$ ) de cada radionucleido en particular. Con este propósito, las incertezas en las eficiencias se calcularon utilizando la propagación de error de  $\eta$  (Ec. 2.11) para períodos anuales posteriores a la fecha certificada. La Figura 6.6 muestra que el isótopo más sensible en energías bajas es  $^{57}\text{Co}$ , que después de seis años tiene una incertidumbre en la eficiencia del 6 % cuando se usa 1 gramo de solución y el tiempo de medición es de 1 día. Esta incertidumbre puede reducirse midiendo por un período de tiempo más largo, por ejemplo, esta incertidumbre es de alrededor del 3 % cuando el tiempo de conteo en el detector es de 4 días. Para altas energías (ver Figura 6.7), por ejemplo para  $^{85}\text{Sr}$  la incertidumbre es mayor, 7 %, después de dos años desde la fecha del certificado. Este valor puede mejorarse al medir los estándares por un período más largo, es un 4 % cuando el tiempo de conteo es de 4 días.  $^{88}\text{Y}$  tiene un desempeño similar, aumenta la incertidumbre en la eficiencia en 6.5 % en el tercer año después de la certificación. Debido a estos resultados y



Material de referencia	Radionucleido	Principal línea energética (keV)	Actividad calculada con curva de eficiencia manual (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad calculada con curva de eficiencia Genie 2000 (Bq kg <sup>-1</sup> )	Actividad según certificado (Bq kg <sup>-1</sup> )
IAEA-375 (Placa Petri)	Cs-137	661,6	5170 ± 150	5262 ± 140	5280 ± 80
	Am-241	59,54	327000 ± 10000	368000 ± 21000	222000 ± 14000
	Cs-137	661,6	142200 ± 3400	155200 ± 4100	142600 ± 2900
	Ba-133	356,01	186500 ± 4500	204700 ± 2400	187000 ± 12000
	Eu-152	121,78	133400 ± 2800	155100 ± 2400	158000 ± 10000
IAEA-447 (Pote)	Cs-137	661,6	418 ± 12	426 ± 12	425 ± 20
	Pb-210	46,54	424 ± 28	387 ± 30	420 ± 40
	Am-241	59,54	2,5 ± 0,4	2,17 ± 0,48	2,2 ± 0,4
	K-40	1460,82	553 ± 25	554 ± 25	550 ± 40
IAEA-447 (Placa Petri)	Cs-137	661,6	406 ± 15	419 ± 12	425 ± 20
	Pb-210	46,54	439 ± 44	421 ± 38	420 ± 40
	Am-241	59,54	1,87 ± 0,95	2,1 ± 1,3	2,2 ± 0,4
	K-40	1460,82	450 ± 37	451 ± 30	550 ± 40
Sample 05 Soil	Cs-137	661,6	2390 ± 60	2490 ± 120	2380 ± 60

Tabla 6.1: Comparación de actividades calculadas con los patrones desarrollados en el laboratorio de GEA-IMASL y actividades certificadas según los materiales de referencia indicados. Todas las incertidumbres están expresadas con un intervalo de confianza de  $2\sigma$  (95 %)

la vida media de  $^{85}\text{Sr}$ , se decidió no utilizar este radioisótopo como punto de calibración, dada su incertidumbre y una cantidad de desintegraciones radioactivas (conteo) extremadamente bajas en comparación con el resto de los puntos. Además, la energía de este rayo gamma es de 514 keV, que está muy cerca del 511 keV, el pico de aniquilación. Por estas razones, el pico  $^{85}\text{Sr}$  en 514 keV no se usó para ninguna función de calibración. Al estudiar cada uno de los términos en la ecuación 2.11, se encuentra que en los primeros años el término debido a la actividad inicial ( $A_0$ ) es el que tiene más peso en la incertidumbre total de la eficiencia, para todos los radionucleidos. Esta fuente de incertidumbre no se puede reducir y no cambia con el tiempo. La segunda contribución en importancia es el área neta, es decir, el número de cuentas de un pico, calculada restando al número de cuentas total las debidas a la radiación de fondo. Este término ( $\Delta\text{Área}/\text{Área}$ ) se vuelve más importante a medida que pasa el tiempo, ya que el número de decaimientos radiactivos (es decir, la cantidad de cuentas del pico de energía característico) disminuye exponencialmente con el tiempo, lo que genera un valor menor para el término  $\text{Área}$  y un consecuente aumento en la razón  $\Delta\text{Área}/\text{Área}$ . Para uno de los radionucleidos críticos,  $^{57}\text{Co}$ , la contribución a la incertidumbre del Área se convierte en la más importante después de 4 años. La forma de disminuir la incertidumbre en estos casos es aumentar el tiempo de medición para aumentar el conteo y disminuir el error relativo en el Área.

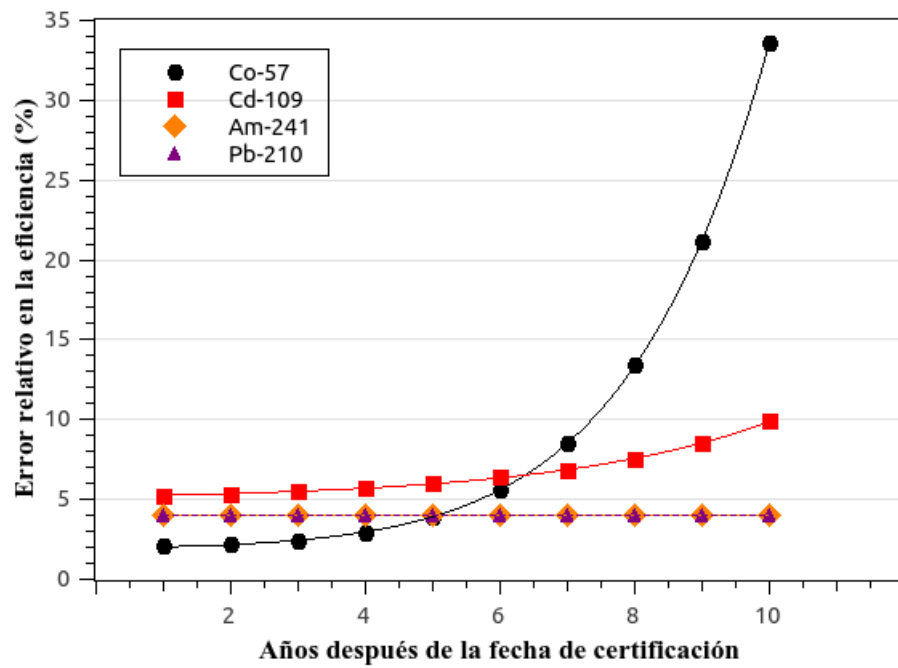


Figura 6.6: Análisis temporal de la incerteza relativa en la eficiencia para las principales líneas de energía de los radionucleidos incluidos en el estándar de bajas energías. Desde la fecha de referencia hasta 10 años después.

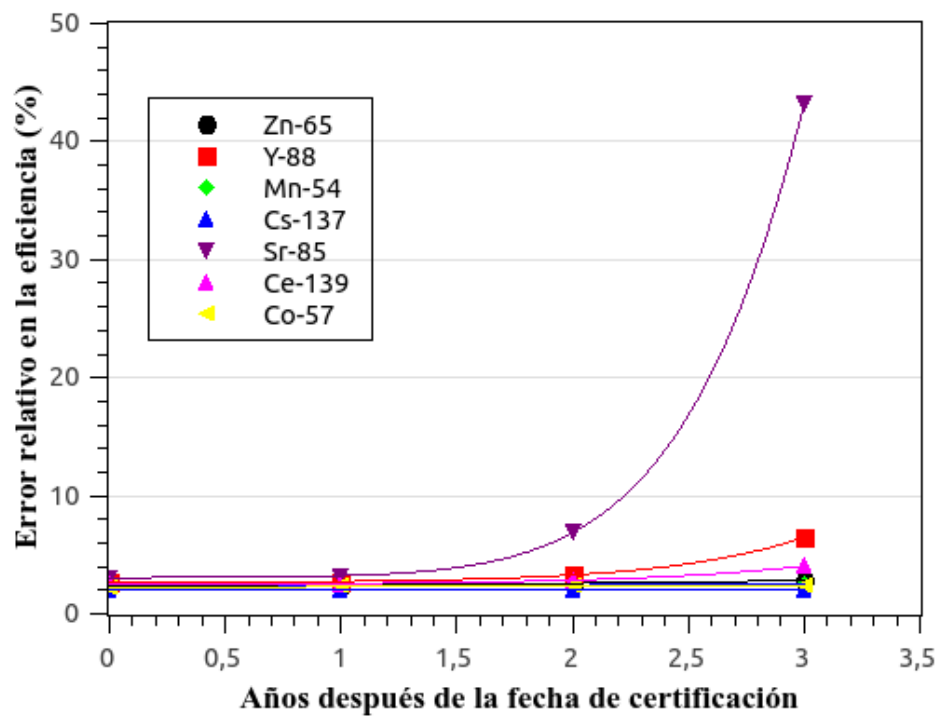


Figura 6.7: Análisis temporal de la incerteza relativa en la eficiencia para las principales líneas de energía de los radionucleidos incluidos en el estándar de altas energías. Desde la fecha de referencia hasta 3 años después.  $^{85}\text{Sr}$  es el radionucleido más crítico en términos de incerteza.

#### 6.1.4. Potencial uso de $^{137}\text{Cs}$ y $^{210}\text{Pb}_{ex}$ para documentar tasas de redistribución de suelo

##### 6.1.4.1. Sitio de Referencia

Como fuera mencionado en el capítulo 3, una primera condición para la aplicación de FRN para aproximar tasas de redistribución de suelo es la selección de un sitio de referencia que debe cumplir con las propiedades que ya fueron enumeradas (ver página 74). El sitio elegido cumple en general con estas características. Se encuentra en latitud  $33^{\circ}10'46.05''\text{S}$  y longitud  $66^{\circ}08'24.81.^{\circ}$ . En este sitio se programó un muestreo sistemático en grilla (como es recomendado) siguiendo las dimensiones detalladas en la Figura 6.8.

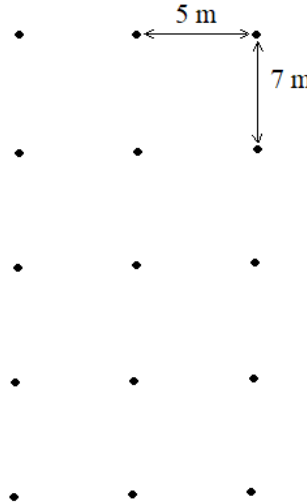


Figura 6.8: Diagrama de la grilla de muestreo utilizada en el sitio de referencia.

Para todas las muestras del sitio de referencia se estudió el contenido de  $^{137}\text{Cs}$  y de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ . El cálculo de estas actividades se efectúa siguiendo la metodología explicada en 3.2.1.

En 5 de los 15 puntos se extrajeron perfiles de suelo y se cortaron en capas de 3 cm de espesor para determinar si la variación de la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  con la profundidad seguía un perfil del tipo gaussiano (para  $^{137}\text{Cs}$ ) o exponencial (para  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ ). En la Figura 6.10 se puede observar cada uno de estos perfiles, en el eje de las abscisas se encuentran las concentraciones en  $\text{Bq kg}^{-1}$  medidas para cada

capa de suelo. En las ordenadas se coloca la profundidad másica acumulada, que es simplemente la profundidad de la capa de suelo corregida por la densidad que tiene esta capa de suelo. El perfil de concentración con la profundidad también es necesario para determinar la capa con la mínima actividad detectable. Al límite inferior de esta capa se lo interpretamos como profundidad de penetración del radionucleido en cuestión. Para cesio-137, se encontró que en 2 de los perfiles la profundidad de penetración era 15 cm ( $160$  y  $171 \text{ kg m}^{-2}$ ), 18 cm en otros 2 perfiles ( $180$  y  $189 \text{ kg m}^{-2}$ ) y un perfil tuvo una profundidad de penetración de 21 cm ( $190 \text{ kg m}^{-2}$ ). Esta información se utilizó para decidir la forma de muestrear en el sitio de estudio. En el caso de  $^{210}\text{Pb}$ , la profundidad de penetración es más variable: hasta los 18 cm en un punto, hasta los 21 cm en otro, dos perfiles hasta los 24 cm y un perfil hasta los 27 cm. En el resto de los puntos de muestreo (10 de 15) los perfiles de suelo se cortaron de 0 a 18 cm, y de 18 a 24 cm, siguiendo la información obtenida de los 5 perfiles.

Para  $^{137}\text{Cs}$ , el inventario, definido como actividad total por unidad de área, se calculó como el promedio de los inventarios de los 15 puntos analizados en el sitio de referencia. El inventario de **referencia** obtenido es  $330 \text{ Bq m}^{-2}$  con una **desviación estandar** de  $54 \text{ Bq m}^{-2}$ . Por lo que el sitio presenta un **coeficiente de variación** de **16 %**. Este último valor es incluso menor que el valor esperado para la variabilidad de un sitio que se use como referencia para los estudios de redistribución de suelo [Pennock \(2000\)](#). El valor de inventario de cesio-137 hallado en este sitio es cercano al valor calculado por el complemento de [Walling et al. \(2011\)](#), el cuál es  $400 \text{ Bq m}^{-2}$  para una precipitación anual promedio de 800 mm.

Para el  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  el inventario se obtuvo también como el promedio de los inventarios de los 15 puntos analizados en el sitio de referencia. El inventario de **referencia** obtenido es  $4590 \text{ Bq m}^{-2}$  con una **desviación estandar** de  $1240 \text{ Bq m}^{-2}$ . Por lo que el sitio presenta un **coeficiente de variación** de **27 %**. Este valor que refleja la variabilidad espacial del radionucleido en el sitio es mayor al encontrado para  $^{137}\text{Cs}$ . Esto puede ser debido a la complejidad que implica la forma de cálculo de la actividad de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ , una pequeña pérdida de gas radón de la muestra puede dar como resultado un valor más alto de actividad de  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  que la presente en la muestra.

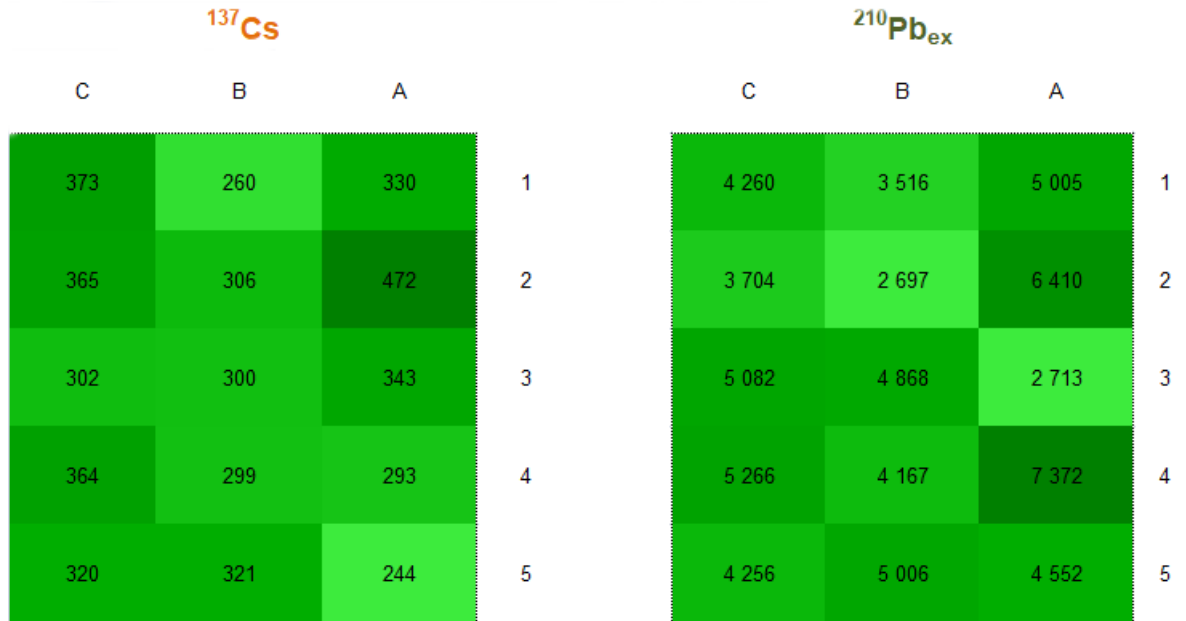


Figura 6.9: Valores de inventarios ( $Bq\ m^{-2}$ ) encontrados en cada punto de la grilla de muestreo del sitio de referencia. A mayor intensidad del color, mayor es el inventario en el punto y viceversa.

	<sup>137</sup> Cs	<sup>210</sup> Pb <sub>ex</sub>
Inventario ( $Bq\ m^{-2}$ )	330	4590
Desviación Estandar ( $Bq\ m^{-2}$ )	54	1240
CV (%)	16	27

Tabla 6.2: Inventarios de <sup>137</sup>Cs y <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> en el sitio de referencia.

En la Figura 6.9 se muestran los valores de inventario encontrados para cada punto de la grilla, tanto para <sup>137</sup>Cs (a la izquierda) como para <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub> (a la derecha). Con distintas intensidades de color verde se diferencian valores de inventario en cada caso, tomando como referencia el valor promedio.

De acuerdo al esquema de muestreo elegido y considerando que <sup>137</sup>Cs tiene un valor de inventario más preciso (16 % en CV), resulta más conveniente utilizar este radionucleido cuando se comparan inventarios de sitios donde se prevén diferencias que permitan su uso para evaluar pérdidas o depósitos de suelo.

#### 6.1.4.2. Modelado del transporte vertical de <sup>137</sup>Cs en suelo

La migración vertical del <sup>137</sup>Cs es una propiedad característica de cada suelo. Es relevante conocer cómo se distribuyen estos radionucleidos con la profundidad a los efectos de aproximar correctamente tasas de pérdida o acumulación de capas

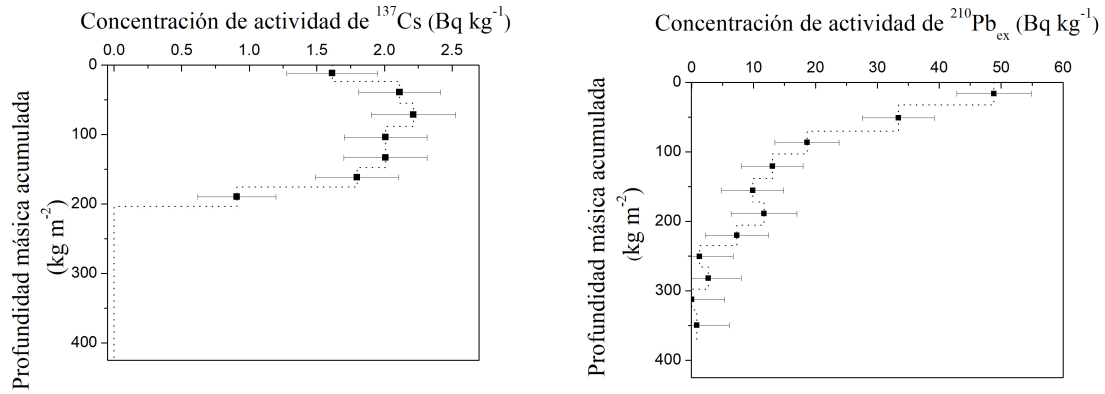


Figura 6.10: Perfiles de la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  en dos puntos del sitio de referencia. La forma que siguen estos perfiles son característicos de los sitios no perturbados.

superficiales de suelo.

Siguiendo la metodología detallada en la sección 3.2.5, en el sitio de referencia se estimaron el coeficiente de difusión efectiva,  $D$  y la velocidad de convección efectiva,  $\nu$ . Usando las aproximaciones (3.13 y 3.14) se obtuvo un valor de  $D$  promedio de  $62 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ y}^{-1}$  (equivalente a  $0,52 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ ) y un valor de  $\nu$  promedio de  $1,18 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  (equivalente a  $0,11 \text{ cm y}^{-1}$ ). [Kirchner et al. \(2009\)](#) informaron los valores de  $D$  y  $\nu$  de 12 perfiles de suelos de pastizales, en sitios donde el  $^{137}\text{Cs}$  sólo proviene de los ensayos nucleares. Para la velocidad  $\nu$ , los valores oscilaron entre 0,01 y  $0,7 \text{ cm y}^{-1}$ , con una media aritmética de  $0,16 \text{ cm y}^{-1}$ . Mientras que los valores de  $D$  variaron de 0,04 a  $2,9 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ , con una media aritmética de  $0,56 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ .

El sitio de referencia tiene un suelo franco (ver sección 5.2.5.1), para estos suelos [Kirchner et al. \(2009\)](#) reportan que el rango de valores para  $D$  es  $0,39 - 2,9 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ , por lo que el valor encontrado para este parámetro ( $0,52 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ ) está dentro del rango establecido. En trabajos realizados en la provincia de San Luis ([Juri Ayub et al. \(2007\)](#)) se informan los valores del coeficiente de difusión para 7 sitios de muestreo, con un rango de  $0,43 - 2,27 \text{ cm}^2 \text{ y}^{-1}$ , por lo que el valor determinado para el sitio de referencia está también dentro de este rango. Con respecto a la velocidad de convección efectiva, el valor de la misma,  $0,11 \text{ cm y}^{-1}$ , es ligeramente superior al rango informado por [Kirchner et al. \(2009\)](#) de  $0,01 - 0,10 \text{ cm y}^{-1}$ . El valor determinado para  $\nu$  está por debajo del rango reportado por [Juri Ayub et al. \(2007\)](#) para la provincia de San Luis, de  $0,13$  a  $0,39 \text{ cm y}^{-1}$ , esta diferencia podría ser atribuida a la mayor porosidad que tienen los suelos analizados en ese estudio

(con una media de 64 % en el contenido de arena) respecto del suelo analizado en la presente investigación.

Es posible modelar cómo sería el perfil la distribución de  $^{137}\text{Cs}$  en el suelo aplicando el modelo propuesto por Bossew and Kirchner (2004). El mismo está basado en la ecuación de transporte difusivo-convectivo (3.7), la ecuación de continuidad (3.8) y la ecuación de interacción (sorci3n) (3.9).

La soluci3n de este modelo para cuando el ingreso del radionucleido es en forma de pulso es la ecuaci3n (3.11):

$$C(x, t) = J_0 e^{-\lambda t} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} e^{-(x-\nu t)^2/(4Dt)} - \frac{\nu}{2D} e^{\nu x/D} \operatorname{erfc} \left( \frac{\nu}{2} \sqrt{\frac{t}{D}} + \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}$$

Sin embargo se ha propuesto una aproximaci3n (gaussiana) m3s sencilla y frecuentemente utilizada (3.12). La *aproximaci3n gaussiana* es apropiada para cuando se cumple la condici3n:  $t \gg 2D/\nu^2$ .

$$C(x, t) = C_0 \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-(x-\nu t)^2/4Dt}$$

En el sitio de referencia estudiado no se cumple la condici3n mencionada. La ecuaci3n m3s apropiada en este caso ser3a la ecuaci3n soluci3n (3.11). En la Figura 6.11 se muestran los valores de concentraci3n de  $^{137}\text{Cs}$  en funci3n de la profundidad m3sica de los 5 puntos del sitio de referencia donde se estudi3 el perfil del suelo. En esta grafica se han agregado la ecuaci3n soluci3n (3.11) y la ecuaci3n aproximaci3n (3.12). Resulta evidente que la ecuaci3n soluci3n del modelo DCE refleja mejor el comportamiento de  $^{137}\text{Cs}$  en los suelos del sitio de referencia seleccionado. Si se usara la ecuaci3n aproximaci3n gaussiana se estar3a subestimando las concentraciones del radionucleido en el suelo.

Bossew and Kirchner (2004) informaron los valores de  $D$  y  $\nu$  de m3s de 500 perfiles de suelo y para diferentes radionucleidos. Para la velocidad  $\nu_e$ , los valores oscilaron entre 0,1 y 0,5  $\text{cm y}^{-1}$  (equivalente a 0,6 – 7  $\text{kg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ ), siguiendo una distribuci3n normal. Para algunos perfiles, la concentraci3n m3xima estaba en la superficie del suelo, lo que implica que  $\nu_e \approx 0$ . Mientras que los valores de  $D_e$  variaron de 0,05 a 0,5  $\text{cm}^2 \text{y}^{-1}$  (cerca de 3 – 70  $\text{kg}^2 \text{m}^{-4} \text{y}^{-1}$ )).



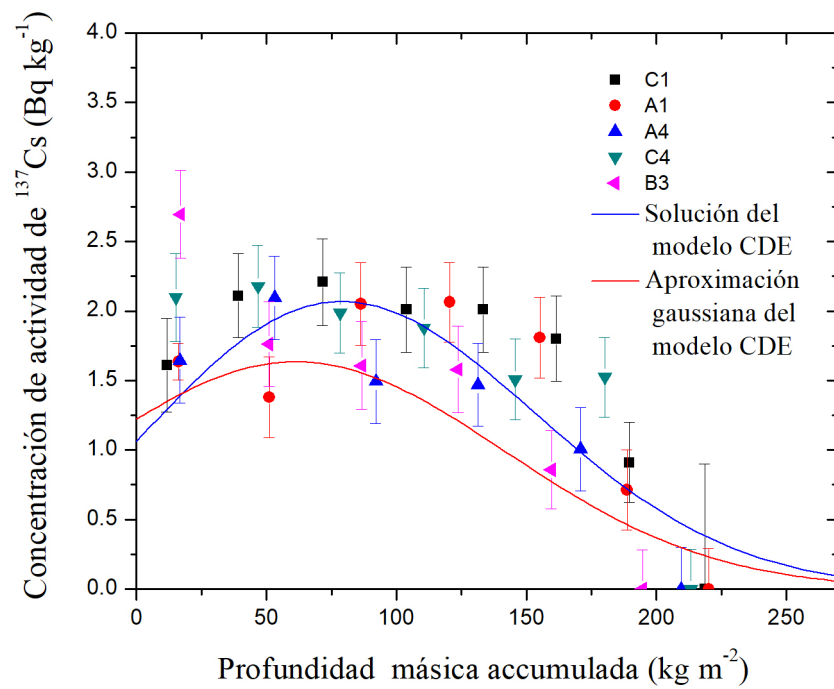


Figura 6.11: Concentración de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  vs la profundidad másica de los 5 perfiles del Sitio de Referencia. Las curvas representan la solución del modelo de Difusión-Convección y la aproximación gaussiana usualmente utilizada.

#### 6.1.4.3. Explorando el uso de $^{137}\text{Cs}$ para documentar procesos de redistribución de suelo en sitios de interés

Con la motivación de aplicar técnicas basadas en el uso de FRN para cuantificar erosión/sedimentación de suelo, se seleccionó un sitio con intensa actividad agrícola desde 2010 (cultivos en rotación de soja, maíz y eventualmente trigo). El método de siembra utilizado es el conocido como siembra directa. La siembra directa es parte de un sistema integral de producción de granos que se basa en la implantación del cultivo sin remoción de suelo y con una cobertura permanente del suelo con residuos de la cosecha [INTA \(2011\)](#). Dada la baja perturbación del suelo en la siembra, este método es reconocido por proteger los suelos contra la erosión. El método de muestreo consistió en el trazado de una transecta en la dirección de la pendiente del campo de cultivo. En la transecta se muestrearon 7 puntos (ver Figura 6.12). En cada punto de muestreo se extrajeron 4 perfiles cilíndricos de suelo y se cortaron en profundidad de 0 a 9 cm, de 9 a 18 cm y de 18 a 24 cm. En el punto P2 se cortó el perfil en la misma forma en que se estudió el sitio de referencia, capas de 3 cm de espesor. Las concentraciones de actividad medidas en cada punto de muestreo muestran una gran variabilidad entre sí. A partir de los valores de densidad de cada capa se calculan los inventarios de cada punto. Estos inventarios muestran también una gran variabilidad entre sí, con lugares que tienen cerca de un 70 % más de inventario promedio que el sitio de referencia y en el otro extremo lugares con aproximadamente 20 % menos de este inventario de referencia. La concentración de actividad del punto P2 (perfil) del sitio estudiado muestra que este punto es un lugar de acumulación de sedimentos, lo cual es lógico ya que la pendiente en esta zona disminuye prácticamente a 0. El inventario en este punto resulta en  $571 \text{ Bq m}^{-2}$ . La forma del perfil se muestra en la Figura 6.13. Las capas más profundas (de la 5ta en adelante) tienen un inventario de  $306 \text{ Bq m}^{-2}$ , que es aproximadamente el valor del inventario de referencia ( $330 \text{ Bq m}^{-2}$ ). Analizando en campo cómo cambia la pendiente en cada punto de muestreo y observando también el perfil de la transecta trazada, la cual posee una pendiente aproximada de  $3,4^\circ$ , se pueden identificar zonas donde la pendiente es prácticamente nula. Estos cambios en la pendiente explicarían las razones de que una muestra colectada en estos puntos tiene mayor contenido de  $^{137}\text{Cs}$ . Las muestras tomadas en estas zonas hacen sospechar que podrían ser zonas

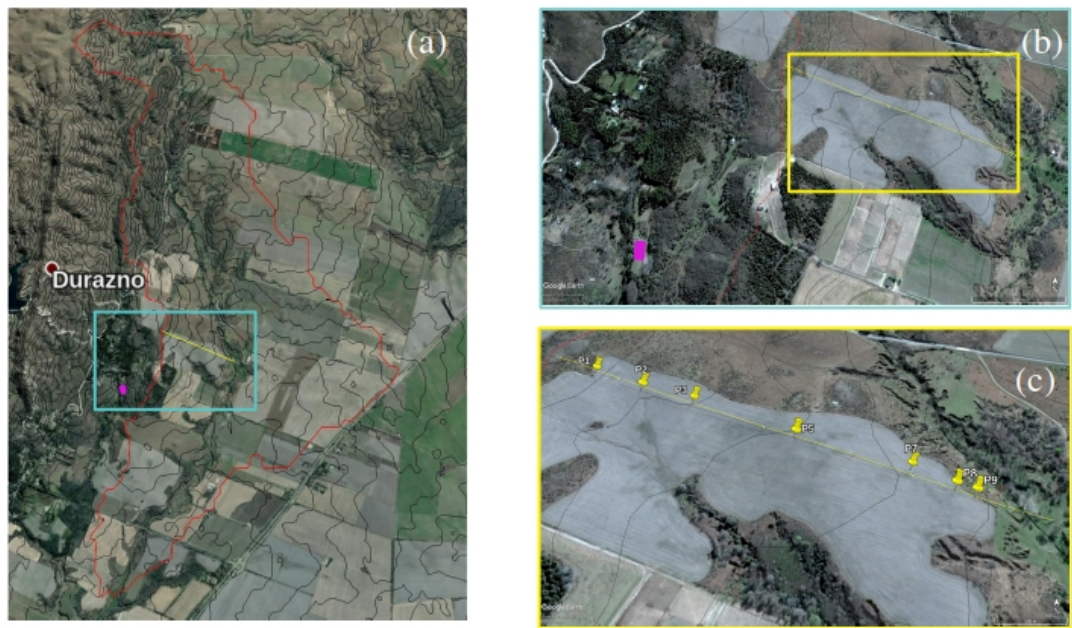


Figura 6.12: Localización de la zona de estudio. (a) En rojo esta delimitada toda la cuenca de Estancia Grande. (b) Ampliación del sitio de estudio y el sitio de referencia ubicado a 1000 metros de distancia de éste. (c) Transecta de estudio localizada en el campo de cultivo, con los puntos de muestreo marcados en amarillo.

de acumulación de sedimentos. Un ejemplo de este proceso es el punto P2, donde el inventario se ha incrementado un 73 % con respecto al inventario de referencia. El punto P5 es otro ejemplo de aumento en el contenido de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de estudio. Los inventarios obtenidos para cada uno de los puntos del sitio de estudio se resumen en la tabla 6.3. En esta tabla también se encuentran las diferencias relativas al inventario de referencia establecido en la zona. El sitio de referencia se encuentra a unos 1000 metros del punto medio de la transecta trazada en el sitio de estudio.

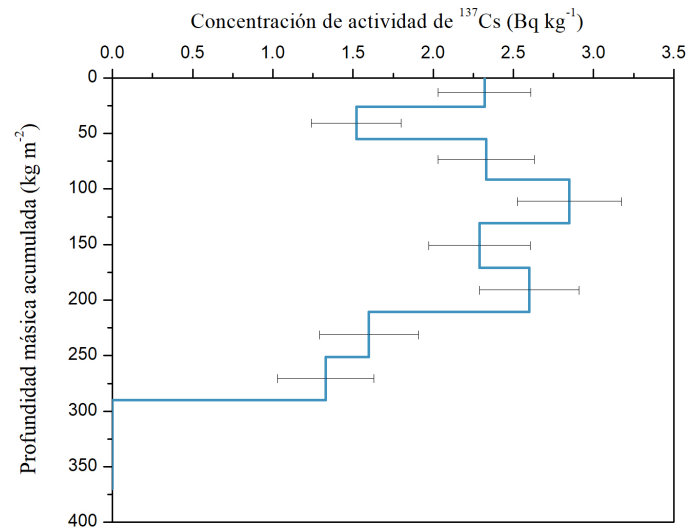


Figura 6.13: Perfil de la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  en el punto P2, en el sitio de estudio. La forma que sigue este perfil se puede interpretar como una distribución similar al sitio de referencia, con el agregado de capas de suelo con concentraciones similares a las contenidas en capas superficiales.

Muestra	Inventario de $^{137}\text{Cs}$	Diferencia con Inv. Ref
P1	<b>284</b>	-14 %
P2	<b>571</b>	73 %
P3	<b>262</b>	-20 %
P5	<b>408</b>	24 %
P7	<b>357</b>	8 %
P8	<b>253</b>	-23 %
P9	<b>338</b>	3 %

Tabla 6.3: Inventarios en el sitio de estudio y diferencia relativa de estos valores con el inventario de referencia en cada punto del sitio de estudio.

La variabilidad observada en la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  en los puntos a lo largo de la transecta y los valores extremos (con sus incertezas) no distan mucho de los valores de inventario encontrados en el sitio de referencia. En promedio, el inventario del sitio de estudio es muy cercano al inventario de referencia, si bien la variabilidad del sitio de estudio es mayor. En consecuencia la cantidad de  $^{137}\text{Cs}$  que se depositó en la zona de estudio parece no haber sufrido grandes pérdidas. De este estudio

podemos resaltar los siguientes resultados:

1. Existe una alta variabilidad en el contenido de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de estudio. Contribuyen a esta variabilidad, probablemente, el uso del terrero, la incorporación de maquinaria y el tránsito de personas.
2. El método utilizado no permite cuantificar en forma precisa si ha existido pérdida de suelo superficial desde la fecha de depósito de  $^{137}\text{Cs}$  en la región .
3. El inventario en cada punto de muestreo, en función del error de medición y la variabilidad observada, es comparable al inventario determinado en el sitio de referencia.
4. Las prácticas agrícolas desarrolladas en el sitio de estudio no parecen generar procesos erosivos importantes o los mismos no son factibles de evaluar cuantitativamente utilizando la técnica del  $^{137}\text{Cs}$ .
5. Estudios adicionales utilizando otros radionucleidos u otras técnicas para evaluar procesos erosivos serían necesarias a los efectos de corroborar los resultados alcanzados y dar una mayor precisión.
6. Es probable que la pérdida de suelo en el sitio de estudio, si la hubiera, no sea de una magnitud detectable usando la técnica del  $^{137}\text{Cs}$ .

Un mayor número de puntos de muestreo, preferentemente seleccionados sobre transectas paralelas a la considerada, sería aconsejable para aproximar una tasa de redistribución de suelo en el sitio de estudio. Esto a su vez, debería ser complementado con la elección de un modelo de conversión adecuado que contemple el periodo de desarrollo de la actividad agrícola. Cuando los suelos del sitio de estudio han sido trabajados en formas no homogéneas o utilizando diferentes tecnologías para el arado a lo largo de los años, puede ocurrir que no se encuentre un perfil de suelo con capas superiores homogéneas, en cuanto a contenido de  $^{137}\text{Cs}$ , como es esperado para aplicar los modelos de conversión para sitios cultivados ([Zapata \(2002\)](#)) (sección 3.2.4). Este comportamiento, no homogéneo de las capas superiores, se puede sospechar al observar el perfil de suelo en el punto P2 (Figura 6.13).

Los modelos de balance de masa fueron creados para suelos arados, los cuales tienen una profundidad de arado de más de 20 cm. Sin embargo la forma de cultivo

que se lleva a cabo en gran parte de Argentina es siembra directa, como modo de proteger el recurso suelo a través de prácticas más sustentables. La adaptación de modelos de conversión ya desarrollados resulta necesaria para tener en cuenta estas condiciones particulares regionales.

Seguidamente, describiremos el modo de adecuar los modelos de conversión a situaciones ‘sito dependientes’ no contempladas en la literatura. En forma paralela al estudio realizado en Estancia Grande, la técnica del cesio-137 fue utilizada para estudiar procesos erosivos en Haití, en una región de cultivo tradicional, llevado a cabo en modo ancestral, donde también resultó necesario adecuar los modelos de conversión a situaciones típicas, no contempladas con anterioridad.

## 6.2. Adecuación de los modelos de conversión a situaciones particulares originadas en el desarrollo agrícola. Ejemplo de Haití

Existen limitaciones en los modelos de conversión existentes para contemplar situaciones mixtas:

- (a) Periodo sin labranza y periodo con labranza.
- (b) Uso de prácticas agrarias que introducen alteraciones menores en el perfil de suelo, como es el caso de la siembra directa.

En modo paralelo al estudio en Estancia Grande, y en el marco de un proyecto de la IAEA, integrantes del GEA participaron en el uso de  $^{137}\text{Cs}$  para documentar procesos de erosión severa en *Forêts des Pins*, un área protegida de Haití.

A continuación se resumen las características del sitio haitiano estudiado y las modificaciones introducidas en el modelo de conversión estudiado y que deberían tenerse en cuenta al momento de utilizar técnicas basadas en el uso de FRN en estudios locales

En las investigaciones desarrolladas en esta región de Haití ( $18^{\circ}19'41.63''\text{N}$ ;  $71^{\circ}47'12.16''\text{O}$ ) (Figura 6.14 superior), el inventario determinado en el sitio de referencia es de  $670\text{ Bq m}^{-2}$  ( $\text{SD} = 100\text{ Bq m}^{-2}$ ,  $\text{CV} = 15\%$ ,  $n = 7$ ), aproximadamente

dos veces el inventario determinado en Estancia Grande. El inventario de referencia de Forêts des Pins es consistente con la estimación del inventario en esta ubicación (es decir,  $570 - 630 \text{ Bq m}^{-2}$ ), en función de su precipitación anual media (Walling et al. (2011)).

El área protegida, donde se realizó el estudio, fue establecida en 1937 por las autoridades haitianas. Toda la región abarca alrededor de 30000 *ha*. Está cubierta principalmente por pinos y bosques mixtos, pero también incluye algunas áreas con actividades agrícolas intensivas ( $< 10\%$ ). Es un bosque húmedo con altitudes que van desde los 1500 a los 2630 *m s.n.m* y pendientes por encima del 15 %. La precipitación anual está en el rango de 1600 – 2000 *mm*, y la temperatura media anual es de aproximadamente 14°C.

En el estudio realizado en Haití (Velasco et al. (2018)) el muestreo en el sitio de estudio se realizó estableciendo 3 transectas de 4 puntos cada una (Figura 6.14 inferior). Los valores de inventario en el sitio de estudio se detallan en la tabla 6.4.

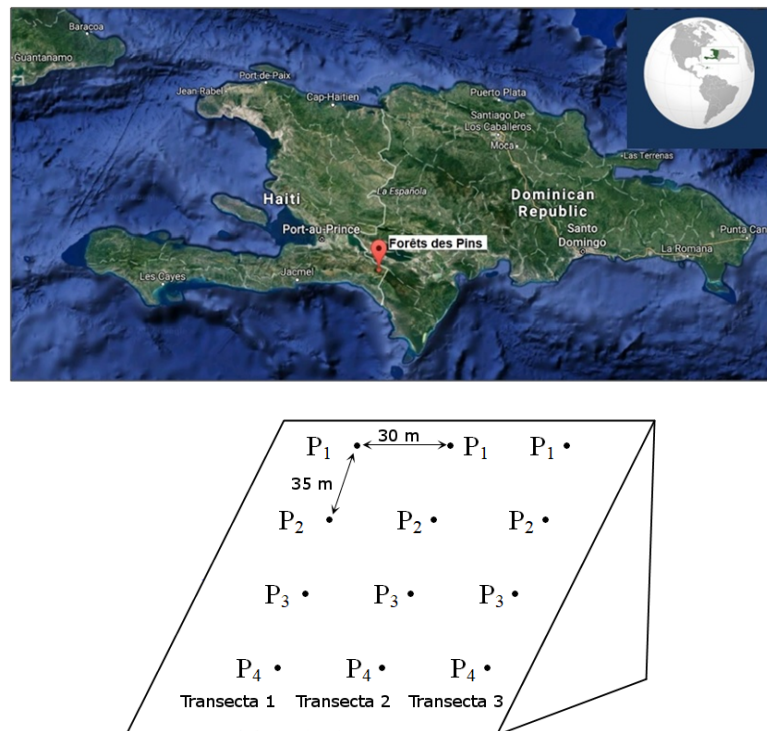


Figura 6.14: Mapa de Haití y diagrama del sitio de estudio.

En el sitio de estudio, se asumió inicialmente que, debido a que el sitio de estudio se cultivó, las estimaciones de las tasas de redistribución del suelo se podrían obtener utilizando uno de los modelos de balance de masa para suelos cultivados



descriptos por Walling et al. (2002). Los perfiles de concentración de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$  en el área de estudio no se ajustaron a los supuestos fundamentales de los modelos de balance de masa Zapata (2002). Estos modelos asumen que: a) la capa de arado está bien mezclada por la labranza y se caracteriza por una actividad esencialmente uniforme de  $^{137}\text{Cs}$  a lo largo de su profundidad y b) que para la mayoría de los puntos, el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  se encuentra dentro de la capa de arado y que esta capa se extiende a una profundidad similar, o mayor que, la profundidad de penetración de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de referencia. La Figura 6.15 indica claramente que éste no es el caso. El perfil que se muestra para el punto de muestreo  $T2 - P3$  (transecta 2, punto 3) tiene un inventario de  $^{137}\text{Cs}$  cercano al inventario de referencia. Esta similitud en el perfil de concentración sugiere que, en ausencia de erosión, la evolución de la concentración de  $^{137}\text{Cs}$  en suelos no perturbados es muy similar a la asociada con el transporte vertical de  $^{137}\text{Cs}$  en suelos que han sido sometidos a cultivos de poca profundidad.

	Transecta 1				Transecta 2				Transecta 3			
	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
Inventario ( $Bq\ m^{-2}$ )	195,3	344,1	962,1	2194,7	187,8	399,3	504,5	803,0	204,5	419,9	744,5	1152,9

Tabla 6.4: Valores de inventario de la zona de estudio en Haití.

Como primer paso en la búsqueda de un modelo de conversión conveniente para las condiciones particulares del sitio de estudio, se propuso un enfoque matemático alternativo para describir la migración vertical de  $^{137}\text{Cs}$  en el suelo. En investigaciones anteriores, donde los perfiles de  $^{137}\text{Cs}$  son comparables a los encontrados en estos suelos haitianos, la ecuación de difusión-convección (DCE) se ha aplicado con éxito (por ejemplo, He and Walling (1997); Toso and Velasco (2001); Bossew and Kirchner (2004)). Este enfoque asume que los procesos de transporte dominantes para  $^{137}\text{Cs}$  son la difusión molecular, la dispersión y convección hidrodinámicas. Este modelo está descrito en la sección 3.2.5. En resumen, usando las ecuaciones 3.13 y 3.14, el perfil de la concentración de actividades de  $^{137}\text{Cs}$  obtenida en el sitio de referencia se caracteriza por  $D = 37\ kg^2\ m^{-4}\ y^{-1}$  y  $\nu = 0,33\ kg\ m^2\ y^{-1}$ . Cuando se combina con la ecuación 3.12 proporcionan un buen ajuste a la distribución de profundidad medida en el sitio de referencia (ver Figura 6.16 (A)) y se puede usar



para modelar la evolución de la distribución de profundidad de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de estudio donde la labranza no parece afectar sustancialmente los mecanismos de migración de  $^{137}\text{Cs}$  dentro del perfil del suelo.

Es necesario seleccionar un modelo de conversión adecuado para convertir en tasas de erosión/sedimentación las diferencias entre el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  del sitio de estudio cultivado y del sitio de referencia. Los modelos de conversión más comúnmente utilizados para terrenos de pastizales no perturbados son el modelo de distribución del perfil y el modelo de difusión y migración (D&M) (ver [Walling et al. \(2002\)](#)). Se puede esperar que el primero sobreestime las tasas de erosión, ya que supone una distribución de profundidad de forma exponencial de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de referencia. Esto no se corresponde con la situación en cuestión, ya que la máxima concentración del radionucleido se ubica en capas inferiores a la superficial. Para obtener estimaciones más confiables de las tasas de redistribución del suelo, es necesario tener en cuenta la evolución temporal del perfil de concentraciones de  $^{137}\text{Cs}$ . El **modelo D&M** ([Walling and He \(1999\)](#)) modela la evolución de este perfil en función de los ingresos (o depósitos ambientales) del radionucleido en el suelo, la posterior difusión y migración descendente y la desintegración radiactiva (ver página 77). Se consideró que este modelo de conversión proporciona el mejor enfoque para el estudio de Haití. Sin embargo, en el software existente ([Walling et al. \(2011, 2014\)](#)), el modelo asume que la redistribución del suelo estaba en curso desde 1954, año del inicio del despósito ambiental de  $^{137}\text{Cs}$ . En el área de estudio, se conoció que el desmonte y el cultivo de la tierra ocurrieron en 1992. Información local indicó que hubo poca o ninguna erosión en el sitio de estudio antes de 1992 por lo que la redistribución significativa del suelo comenzó en 1992. Los aumentos y disminuciones del inventario en comparación con el inventario de referencia se asumió que reflejaban la erosión y la depositación que ocurrieron durante el período que se extiende desde **1992** hasta el momento de la recolección de la muestra en **2013**.

En resumen, la modificación propuesta del modelo de conversión D&M asume que:

- a. Los procesos de redistribución del suelo comenzaron simultáneamente con el inicio de la labranza en 1992 y continuaron hasta la fecha de muestreo, 2013;
- b. La condición inicial de la distribución en profundidad de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de

estudio cuando comenzaron las actividades de cultivo está dada por la ecuación DCE (3.12) para  $t = 1992$ . Ver Figura 6.16 (B).

Adaptando el modelo de conversión D&M para los puntos de muestreo donde el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  es menor que el sitio de referencia, las tasas de erosión ( $R$ ) se calcularon utilizando la siguiente ecuación (Velasco et al. (2018)):

$$\sum_{t=1992}^{2013} RC_s(t)e^{-\lambda(2013-t)} = I_{SP} - I_{RS} \quad (6.1)$$

donde:

$R$ : tasa de erosión ( $\text{kgm}^2\text{y}^{-1}$ );

$C_s$ : concentración de actividad media de  $^{137}\text{Cs}$  en la capa de suelo erosionado ( $\text{Bq/kg}$ );

$t$ : tiempo en años;

$I_{RS}$ : inventario de  $^{137}\text{Cs}$  en el sitio de referencia en 2013 ( $\text{Bq m}^{-2}$ );

$I_{SP}$ : inventario de  $^{137}\text{Cs}$  en un punto de muestreo en el sitio de estudio ( $\text{Bq m}^{-2}$ ).

Cuando el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  medido excede el valor de referencia, se asume que el punto de muestreo está ubicado en un área de sedimentación. Se supone que el aumento en el inventario es el resultado de la acumulación de una capa de suelo de espesor  $R'$  por año, durante todo el período de labranza. Para un punto de sedimentación en una transecta, la actividad específica media de  $^{137}\text{Cs}$  del sedimento movilizado proveniente de un sitio pendiente arriba reflejará tanto la actividad superficial de los puntos de muestreo con erosión (pendiente arriba) en la transecta como la tasa de erosión calculada para cada uno de esos puntos. Por lo tanto, para un año dado, la concentración de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  de la capa de suelo sedimentada debe reflejar tanto la concentración de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  del suelo erosionado de la zona que esta pendiente arriba como la tasa de erosión que representa la cantidad de suelo movilizado desde diferentes partes de este área más alta. Si asumimos continuidad en cada transecta del sitio de estudio y que el área de pendiente arriba está representada por los puntos de muestreo más altos, la actividad del suelo erosionado se puede calcular como la tasa de erosión ponderada por la actividad media del suelo superficial de esos puntos pendiente arriba de la transecta en un año dado. Si hay  $n$  puntos de muestreo erosionados por encima del área de sedimentación (en una

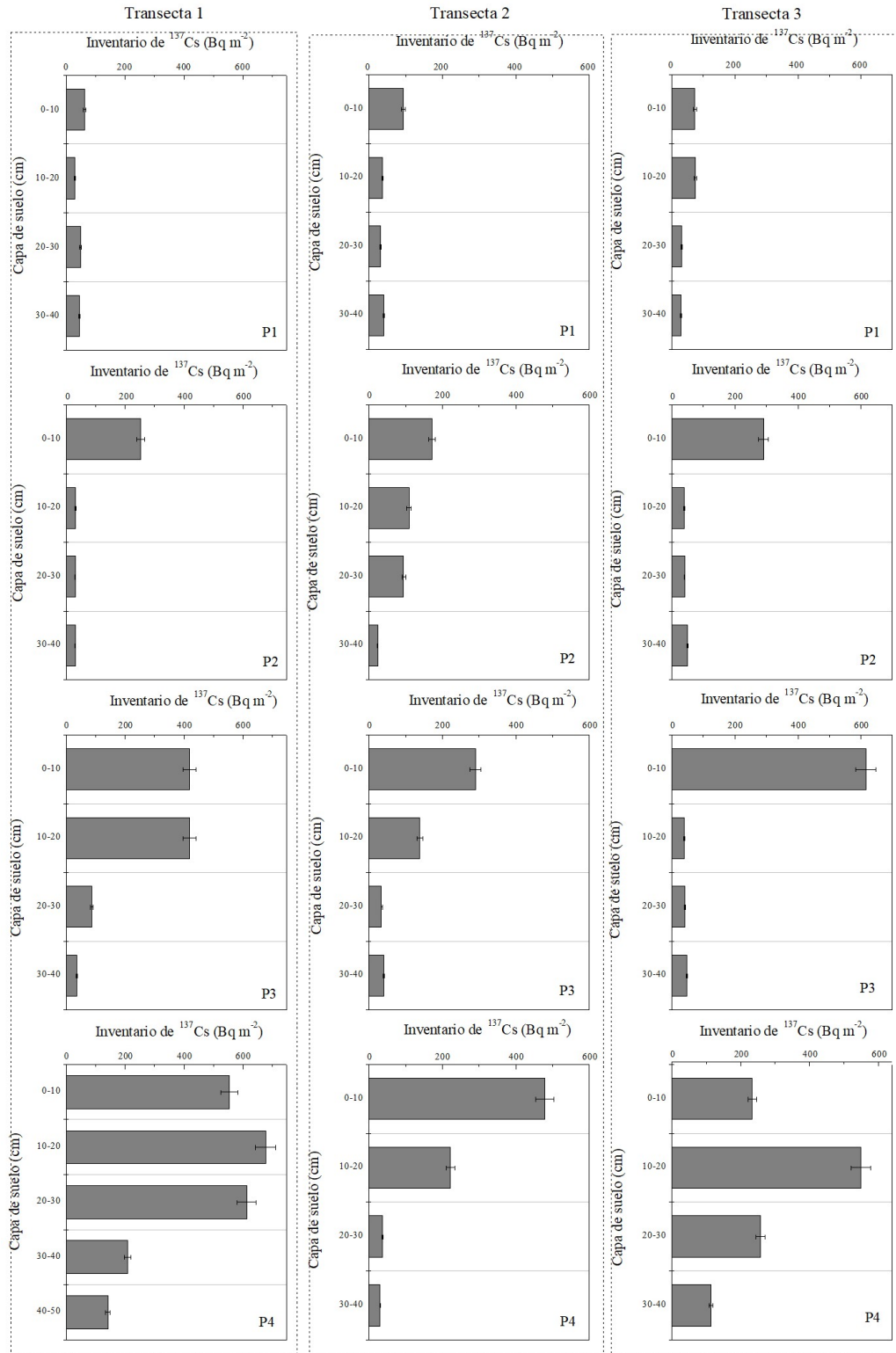


Figura 6.15: Inventario de  $^{137}\text{Cs}$  vs. profundidad del suelo en el sitio de estudio. Para las tres transectas y para cada punto de muestreo (P1, P2, P3 y P4), las barras horizontales representan el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  para la capa de suelo respectiva. Para cada barra se muestra la incertidumbre de medida. Extraído de Velasco et al. (2018)

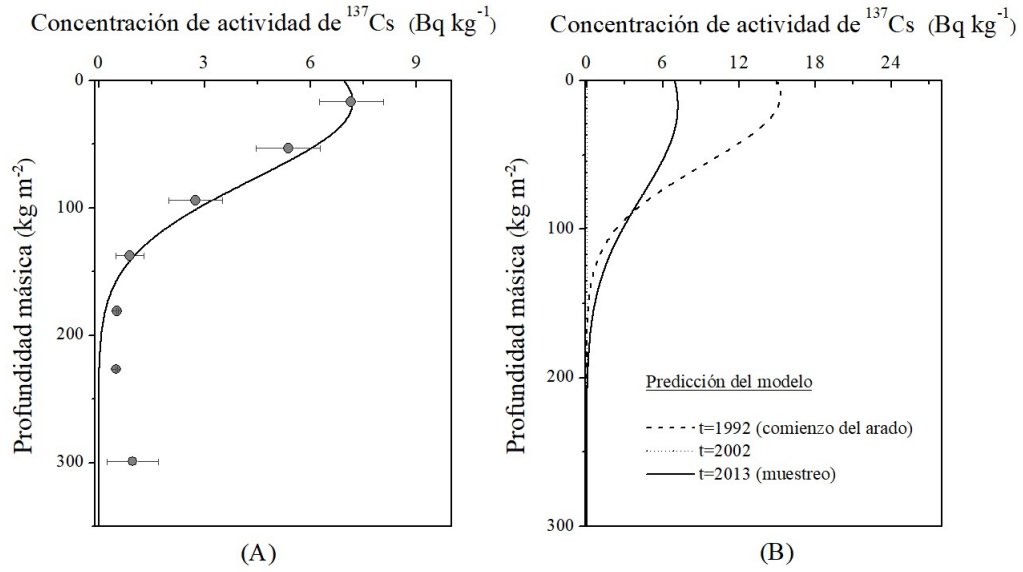


Figura 6.16: (A) Concentración de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  vs. profundidad másica para el sitio de referencia muestreado en 2013, se muestra además la incertidumbre de las mediciones asociadas y la curva de modelo de difusión-convección ajustada. (B) Actividad predicha  $^{137}\text{Cs}$  vs. profundidad másica para los años: 1992, 2002 y 2013. Extraído de Velasco et al. (2018)

determinada transecta), donde  $C_i(t)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) representa, respectivamente, la concentración de actividad media de  $^{137}\text{Cs}$  del sedimento erosionado al tiempo  $t$ , y  $R_i$  es la tasa de erosión de cada punto de muestreo erosionado, entonces la concentración de la actividad media ponderada de  $^{137}\text{Cs}$  de la capa superficial en el área de sedimentación en el momento  $t$  se determina como:

$$C_s^{wf}(t) = \frac{R_1}{\sum_i R_i} C_1(t) + \frac{R_2}{\sum_i R_i} C_2(t) + \dots + \frac{R_n}{\sum_i R_i} C_n(t) \quad (6.2)$$

Teniendo en cuenta todo el período de labranza, a partir de la ecuación 6.2 y teniendo en cuenta la diferencia entre el inventario de  $^{137}\text{Cs}$  de un punto de muestreo de la sedimentación y el inventario de referencia, la tasa de sedimentación media en este punto de muestreo,  $R'$ , se puede estimar utilizando la siguiente ecuación:

$$\sum_{t=1992}^{2013} R' C_s^{wf}(t) e^{-\lambda(2013-t)} = I_{SP} - I_{RS} \quad (6.3)$$

dónde:

$R'$ : tasa de deposición ( $\text{kg m}^{-2} \text{y}^{-1}$ );

$C_s^{wf}$ : concentración de actividad media ponderada de  $^{137}\text{Cs}$  de la capa superficial depositada teniendo en cuenta la tasa de erosión en los puntos de muestreo pendien-

te arriba ( $Bq/kg$ ).

Las estimaciones de las tasas de erosión y sedimentación (es decir, los valores de  $R$  y  $R'$ ) obtenidas para el sitio de estudio se muestran en la Tabla 6.5. Esta tabla también incluye los factores de ponderación determinados a partir de la ec. 6.2 y luego se utiliza en la ec. 6.3 para calcular la concentración de actividad media ponderada de  $^{137}Cs$ . En la Figura 6.17 se grafican conjuntamente las tasas de redistribución del suelo y las altitudes de los puntos de muestreo a lo largo de las transectas del sitio de estudio. Los resultados indican que la pérdida de suelo es mayor en la parte superior de la pendiente (P1) y es similar para cada transecta (entre  $-22$  y  $-23 t ha^{-1} y^{-1}$ ). La sedimentación ocurre en la base de las pendientes, pero las tasas de sedimentación muestran una alta variabilidad entre las transectas. La tasa de sedimentación más alta ( $71 t ha^{-1} y^{-1}$ ) se encuentra en el punto P4 en la transecta 1. En la parte inferior de las transectas 2 y la transecta 3 las tasas de sedimentación son respectivamente  $6,1 t ha^{-1} y^{-1}$  y  $23 t ha^{-1} y^{-1}$ . Debido a la naturaleza de reconocimiento que tuvo el estudio, el número de muestras recolectadas de las tres transectas fue limitado. Esto impide una estimación fiable de las tasas de pérdida neta de suelo en la zona de estudio, ya que no es posible definir con precisión las zonas a lo largo de las transectas que experimentan pérdida de suelo o depositación, con el fin de calcular la pérdida bruta de suelo y la cantidad de suelo redepositado más abajo. Sin embargo, los resultados presentados en la Figura 6.17 sugieren que la sedimentación representa una parte importante en el movimiento de sedimentos en las laderas y que las tasas de pérdida neta de suelo son significativamente menores que las tasas de pérdida bruta de suelo. Esto sugiere que la cantidad de sedimentos que llegan a los cursos de agua adyacentes no es alta.

	Punto de muestreo	Inventario $Bq\ m^{-2}$	Factores de ponderación	$R$ $t\ ha^{-1}\ y^{-1}$	$R'$ $t\ ha^{-1}\ y^{-1}$
Transecta 1	T1P1	200		-23	
	T1P2	340		-15	
	T1P3	960	0.60 (T1P1) + 0.40 (T1P2)		14
	T1P4	2200			71
Transecta 2	T2P1	190		-23	
	T2P2	400		-13	
	T2P3	500		-7.7	
	T2P4	800	0.53 (T2P1) + 0.29 (T2P2) + 0.18 (T2P3)		6.1
Transecta 3	T3P1	200		-22	
	T3P2	420		-12	
	T3P3	740	0.66 (T3P1) + 0.34 (T3P2)		3.4
	T3P4	1200			23

Tabla 6.5: Tasas de erosión ( $R$ ) y tasas de deposición ( $R'$ ) para cada punto de muestreo. Extraído de Velasco et al. (2018)

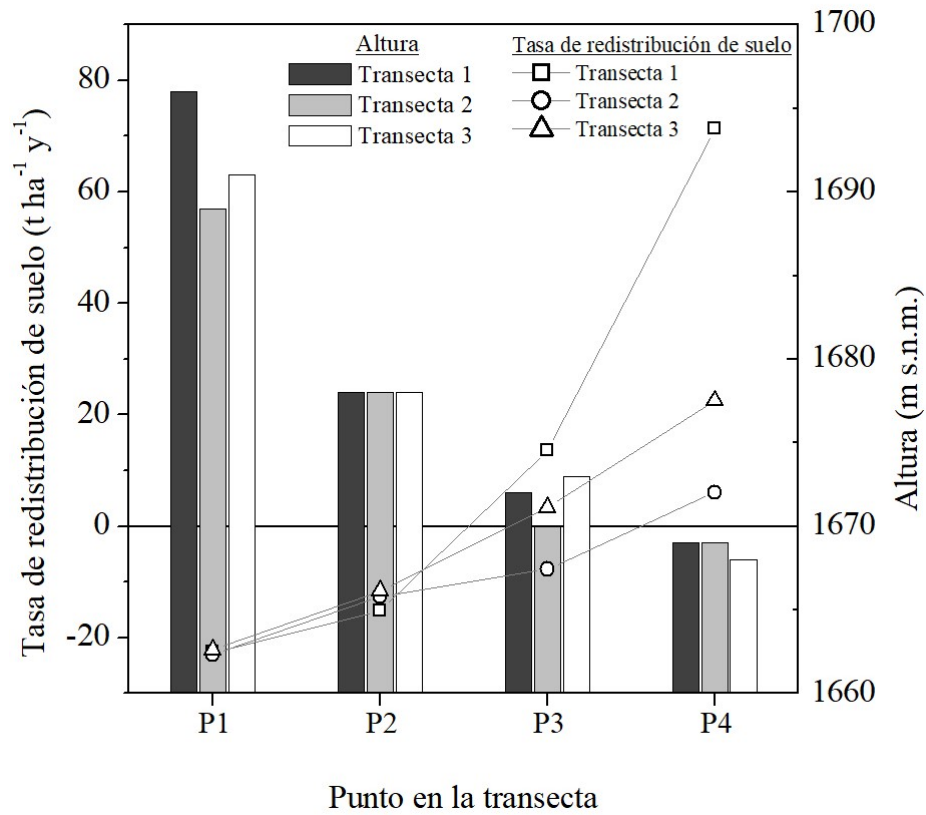


Figura 6.17: Tasas de redistribución de suelo y altitud de cada punto de muestreo en las tres transectas. Extraído de Velasco et al. (2018)

## 6.3. Aplicación de técnicas basadas en el uso de Fluorescencia de rayos X

En esta sección se reportan los resultados de la selección de los elementos fingerprints que se obtuvieron siguiendo la metodología detallada en el capítulo 4. Posteriormente se encuentran los resultados que surgen de utilizar estos trazadores en las mezclas de sedimentos colectadas en la cuenca estudiada.

### 6.3.1. Identificación de huellas geoquímicas elementales: Mezclas artificiales

El uso de los modelos de mezclas es esencial para la aplicación de las técnicas de fingerprinting con cualquier tipo de trazador. A través de estos es posible inferir las contribuciones relativas de diferentes fuentes a las mezclas de sedimentos en los arroyos, ríos o embalses. Sin embargo, antes de que se pueda aplicar un modelo de mezcla, es necesario seleccionar los trazadores que sirvan como huellas dactilares *-fingerprints-* de las probables fuentes de sedimentos que se desea discriminar. Esto se puede lograr mediante la composición de mezclas de suelo artificiales basadas en las fuentes de sedimentos colectados de la cuenca estudiada. La proporción de estas fuentes en las mezclas artificiales se estima mediante el modelo de mezcla, cuyo resultado se compara con los valores verdaderos de la distribución. Usando una mezcla artificial, se pueden determinar los trazadores fingerprints más adecuados. Los elementos seleccionados con este método son los apropiados para estudiar toda la zona de interés (en nuestro caso la sub-cuenca Estancia Grande).

Se compusieron dos muestras artificiales mezcla (MIX 1 y MIX 2) usando muestras de fuentes tomadas de la zona de estudio, siguiendo las siguientes proporciones:

$$\begin{aligned} MIX1 &= 10 \%S1 + 25 \%S2 + 40 \%S3 + 25 \%S4 \\ MIX2 &= 3 \%S1 + 45 \%S2 + 20 \%S3 + 32 \%S4 \end{aligned} \tag{6.4}$$

La fuente de suelo *S1* **-Banco-** se originó a partir la pared de una cárcava que se formó en los márgenes del río. La fuente *S2* y *S4* fueron dos muestras de



Figura 6.18: Foto del la preparación de una mezcla artificial.

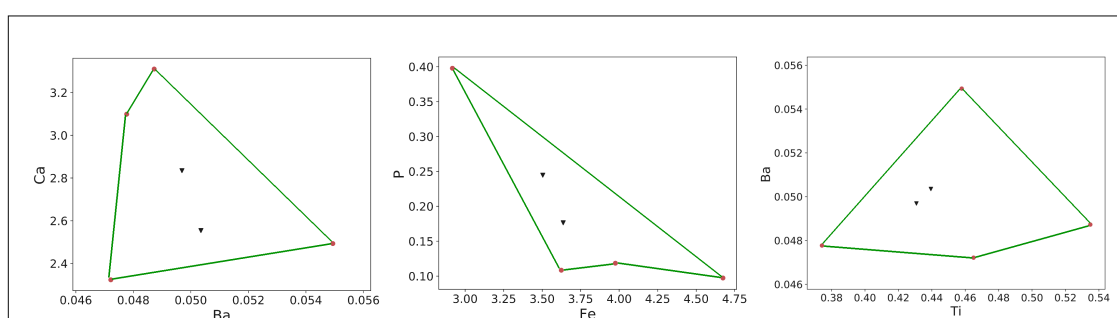
suelo recolectadas en campos de cultivos de rotación. Durante el muestreo, una de estas fuentes estuvo con cultivo de **Maíz** (*S2*) y la otra con cultivo de **Soja** (*S4*), respectivamente. Estos cultivos cambian anualmente entre el maíz, la soja y ocasionalmente trigo. La fuente *S3* vino de un **Feedlot**.

Las proporciones se eligieron de tal forma que representan distribuciones posibles e hipotéticas del origen de los sedimentos. Tanto las fuentes como las mezclas artificiales fueron medidas por EDXRF para determinar sus concentraciones elementales.

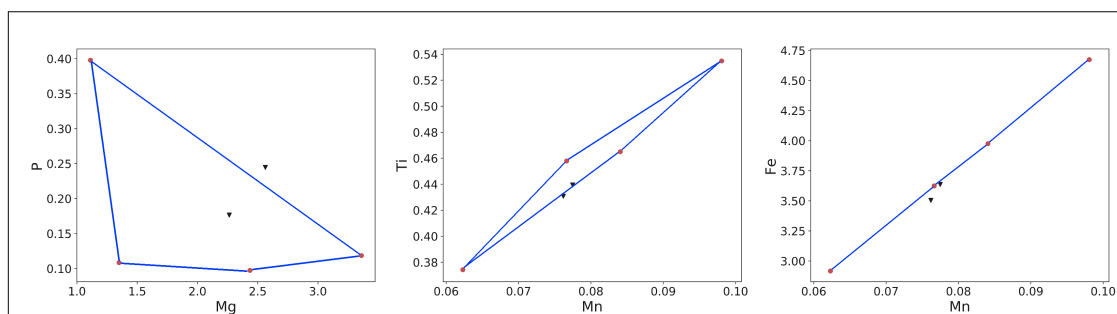
Al analizar las muestras en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X se obtienen las concentraciones de 43 elementos, desde sodio (Na) hasta uranio (U). En este punto deben seleccionarse los elementos que resulten aptos como marcadores del uso del suelo. Para encontrar este sub-conjunto de elementos (elementos fingerprint) para analizar toda la cuenca, seguimos el procedimiento descrito en la sección 4.1.3 de 3 etapas, sobre los datos de las 2 mezclas artificiales que preparamos en el laboratorio. Luego de aplicar los test estadísticos *Test  $h$  con minimización del  $\lambda$  de Wilks* y el *Análisis de la Función Discriminante* (DFA) el subgrupo de elementos seleccionados a partir de estos tests está conformado por Ba, Ca, Fe, P, Mn, Mg y Ti.



A continuación se analizaron los gráficos llamados bi-plots, en los cuales se grafican las concentraciones de dos elementos de las muestras involucradas en las mezclas artificiales. Se producen 21 gráficos de combinar los 7 elementos de a 2. En los bi-plots se revisa si el polígono que forman los puntos de las fuentes encierra las mezclas. Una mezcla que quede fuera del polígono indica que alguno de esos elementos (ejes) no se comporta como elemento fingerprint. Encontramos que Mn y Mg no son aptos como fingerprints. En la Figura 6.19a se pueden ver polígonos de fuentes que sí contienen a las mezclas. En la Figura 6.19b al menos una mezcla quedó fuera del polígono formado por las fuentes.



(a) Ejemplo de bi-plots en los que las mezclas están contenidas en el polígono de las fuentes



(b) Ejemplo de bi-plots en los que las mezclas no están contenidas en el polígono de las fuentes

Figura 6.19: Ejemplos de biplots utilizados para descartar Mg y Mn del grupo de los elementos fingerprints. Extraído de [Torres Astorga et al. \(2018\)](#).

De esta manera el grupo de elementos seleccionados como buenos fingerprints de los suelos y sedimentos de la cuenca son **Ba**, **Ca**, **Fe**, **P** y **Ti**. En la tabla 6.6 se resumen las concentraciones elementales de las fuentes de sedimentos utilizadas para la identificación de trazadores.

A pesar de que en este conjunto de marcadores fingerprints Ca y Fe son elementos mayoritarios, se pueden usar como buenos marcadores debido a las características

particulares que tienen las fuentes de sedimentos en el área de estudio. El contenido de calcio es más bajo en la capa superior del suelo agrícola en comparación con el suelo de los bancos y las tierras con vegetación nativa sin intervención humana. Los carbonatos de calcio en el subsuelo inferior podrían originarse del reasentamiento vertical, horizontal o in situ de carbonatos durante la pedogénesis del suelo. En los bancos de las laderas del río, este subsuelo puede aparecer en la superficie, debido a la erosión. En los suelos con vegetación nativa, la erosión puede hacer aparecer también el subsuelo en la superficie. Una lixiviación adicional a través de prácticas agrícolas puede reducir el contenido de Ca en el suelo superficial. El contenido de calcio también es alto en el suelo de los feedlots, que puede ser causado por el estiércol de las vacas que probablemente contiene calcio de la alimentación animal (Edmeades (2003)). El hierro también puede mostrar diferentes concentraciones. El menor contenido de Fe puede deberse a la aplicación constante de estiércol fresco en los suelos de los feedlots (Whalen et al. (2000)). Además, se espera un menor contenido de Fe en la capa superior del suelo de los nogales que en los suelos superiores con vegetación nativa y en los pastizales (Little and Bolger (1995)), ya que se puede encontrar un mayor contenido de materia orgánica debido a la acumulación de sustancias húmicas, causada por la descomposición de residuos de plantas muertas y otros materiales orgánicos en los suelos de los árboles frutales. Con respecto al uso de fósforo, se espera encontrar el mayor contenido de este elemento en el feedlot debido al estiércol del ganado (Sharpley and Moyer (2000)). Por razones similares, se espera un aumento de la concentración de P en el suelo en áreas de pastoreo (pastizales). Un mayor contenido de P en los campos agrícolas (en comparación con los suelos de vegetación nativa) podría deberse al uso de fertilizantes (Roger et al. (2014)) y, en menor medida, a herbicidas (Peruzzo et al. (2008)). El contenido de titanio puede heredarse de la roca madre y la variabilidad en el contenido de este elemento puede mostrar diferencias debido al origen de los materiales de Loess (?). Esto explicaría la variabilidad en Ti comparando áreas cultivadas y no cultivadas, como bancos y suelos con vegetación nativa.

Posteriormente las concentraciones de los elementos seleccionados se usaron en el software CSSIAR v1.0 de los Santos-Villalobos et al. (2017) e IsoSource Phillips and Gregg (2003) (descritos en la sección 4.5) para reconstruir las dos mezclas

Fuentes	Numero de Muestras	Elemental concentrations ( % x10 <sup>-2</sup> )									
		P		Ca		Fe		Ti		Ba	
		Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD
<i>Bancos</i>	6	9.9	0.7	293	46	391	42	46.3	3.8	5.4	0.5
<i>Cultivos Rotación</i>	3	11.1	0.8	239	9	370	26	45.2	2.0	5.3	0.5
Nogales	1	13.5	-	214	-	332	-	41.4	-	5.2	-
Pastizales	2	14.7	0.1	321	20	375	66	44.0	4.0	4.9	0.6
<i>Feedlot</i>	2	39.5	0.9	318	7	292	1	37.2	0.5	4.9	0.1
Vegetación Nativa	3	9.3	0.4	306	14	418	33	45.9	1.7	5.0	0.2

Tabla 6.6: Parámetros estadísticos descriptivos para los cinco elementos seleccionados. En cursiva, usos del suelo implicados en las mezclas artificiales.

artificiales en sus fuentes de suelo. Se utilizaron 2 modelos de mezcla diferentes para asegurar la consistencia de los resultados.

Los resultados encontrados luego de usar los elementos fingerprint seleccionados para descomponer estas mezclas son los ilustrados en la Figura 6.20. Los resultados de CSSIAR son proporciones y sus incertidumbres están dadas por la desviación estándar que calcula el software. Las proporciones calculadas por CSSIAR se pueden encontrar en la Figura 6.20, para ambas mezclas, en color azul. IsoSource determina proporciones similares a CSSIAR, aunque sin información de incertidumbre. Ambos modelos encontraron una solución precisa y realista al usar el conjunto de P, Fe, Ca, Ba y Ti, con un error absoluto promedio (MAE en inglés) de 5.1 % para cada una de las dos mezclas artificiales usando el software CSSIAR. Y se encontró un MAE de 7.5 % y 4.5 % para cada mezcla, MIX 1 y MIX 2, usando IsoSource. El error en las barras color rojo del gráfico representan la incertidumbre asociada al preparar las mezclas artificiales. Como las proporciones resultantes de los dos modelos son similares vamos a continuar el análisis con los resultados del modelo que calcula las incertezas, CSSIAR.

Se puede observar que para la mezcla artificial **MIX 1**, las contribuciones parciales calculadas son precisas ya que identifica al principal contribuyente y la fuente con menos proporción en la mezcla. El error absoluto promedio es 5.1 %, por lo que puede considerarse un buen resultado. Para **MIX 2** se obtuvo el mismo MAE, aunque esta solución no identifica el principal contribuyente en la mezcla, es decir, maíz, proponiendo como la mayor contribución la fuente soja. El intercambio en estas dos fuentes se debe principalmente al hecho de que estas dos fuentes de suelo

si bien tienen cultivos diferentes, pertenecen al mismo grupo de tierras para cultivos de rotación. Esta característica es clara cuando se inspeccionan las concentraciones de los trazadores seleccionados. De hecho, las fuentes mencionadas tienen valores de concentración muy similares para Ti, Fe y Ca. Esta es una característica del uso de elementos geoquímicos como trazadores, no pueden distinguir según el tipo de vegetación del suelo, sino fuentes provenientes de suelos que presenten contenidos elementales diferentes debido a las prácticas agrícolas y ganaderas (que generan el enriquecimiento o empobrecimiento de algunos elementos fingerprint), al uso de diferentes fertilizantes (no es el caso de las fuentes de la mezcla artificial) y la remoción de capas de suelo superficial. Sin embargo, es importante destacar que si estas fuentes se consideran juntas ( $S2 + S4$ ), el modelo de mezcla propone una proporción del 76,5 % en el MIX 2 para ellas, cuando la proporción real es del 77 %. Este es un resultado muy preciso que destaca que la fuente suelo agrícola es el principal contribuyente frente al suelo del banco y del feedlot, que se predijeron con precisión como se muestra en el gráfico. La contribución del banco a la mezcla está de acuerdo con las proporciones reales en ambas mezclas, en MIX 1 la diferencia entre el valor calculado y el real es solo del 4 %, mientras que en MIX 2 esta diferencia es del 1.7 %. Además, para la proporción de feedlot, el resultado es cercano al valor real; en MIX 1 la diferencia absoluta entre la proporción calculada y la real es del 6 %, y en MIX 2 es solo del 2 %. Por lo tanto, los trazadores elementales seleccionados funcionan correctamente para identificar las principales fuentes de suelo: feedlot, cultivos de rotación (en conjunto) y banco.

### **6.3.2. Proporciones de sedimentos provenientes de diferentes sectores de la Sub-Cuenca Estancia Grande**

Utilizando los 5 trazadores seleccionados mediante el uso de las mezclas artificiales, se analizó cada una de las mezclas de sedimentos colectadas en las zonas de acumulación del cauce del río. Para el cálculo de las proporciones se utilizó el software CSSIAR. En 2 de las 5 mezclas de sedimentos analizadas se utilizó el contenido de Carbono Orgánico Total (COT) como un sexto trazador ya que esta incorporación aumentaba la precisión de los resultados si alterar las tendencias marcadas por los 5 elementos fingerprint seleccionados previamente.

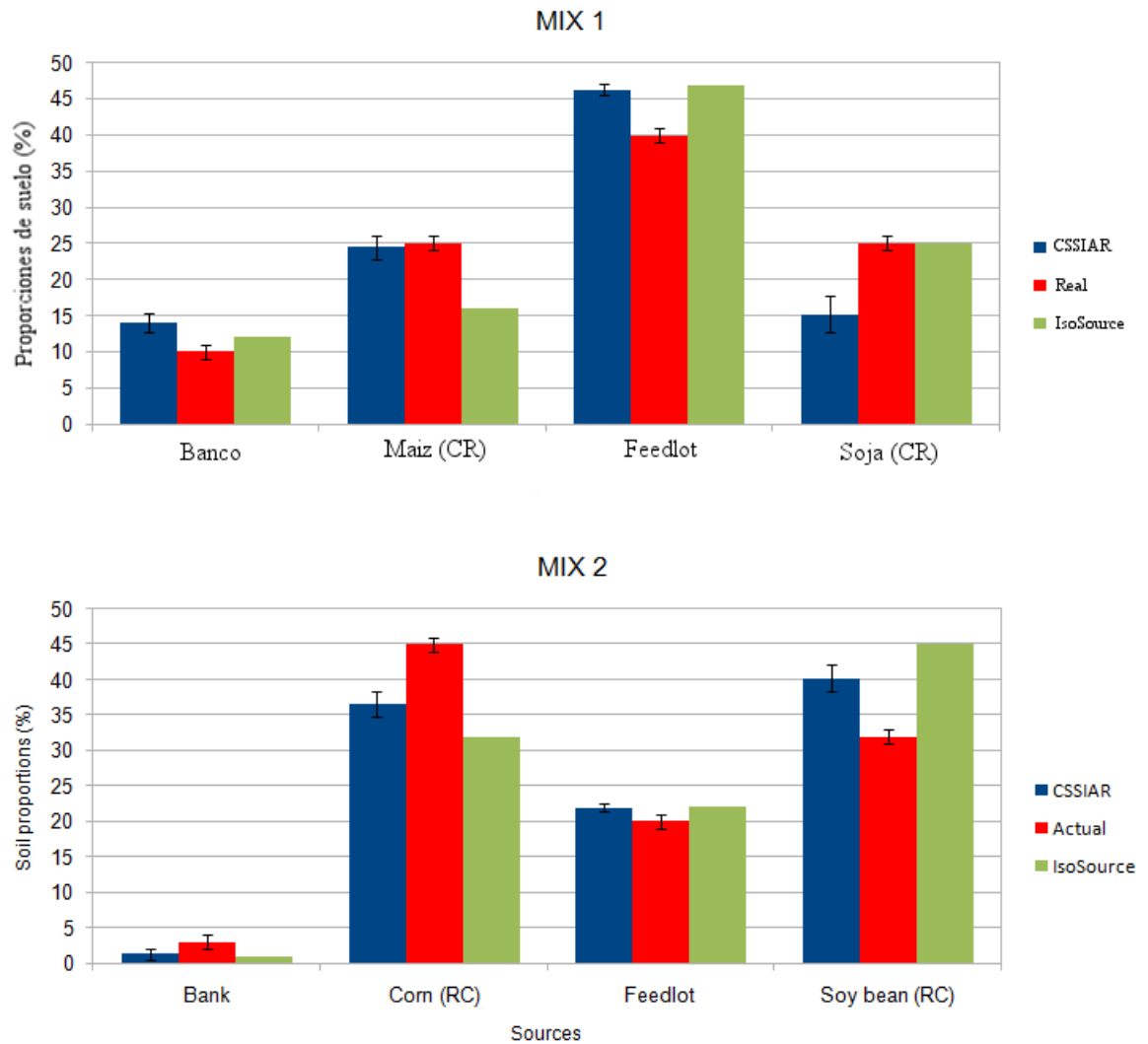


Figura 6.20: Reconstrucción de mezclas artificiales usando modelo de mezcla y los elementos fingerprint. En azul la reconstrucción usando CSSIAR, en verde usando ISOSOURCE y en rojo las proporciones reales que contenían las mezclas artificiales. Extraído de [Torres Astorga et al. \(2018\)](#).

Los resultados se ilustran en la Figura 6.21. Las incertidumbres no están incluidas en los gráficos para mayor claridad. Los sitios de muestreo de sedimentos de cauce se pueden ver en la Figura 5.15, donde los nombres de las mezclas se han colocado desde el sur al norte, siendo M1 la inferior y M5 la superior en el mapa. Para la mezcla 5, la incertidumbre promedio en las proporciones es del 2 %, para la mezcla 4 es del 5 % y para las mezclas 3, 2 y 1, la incertidumbre promedio en las proporciones es del 7 %. Los resultados particulares con sus errores son reportados en la tabla 6.7. Los errores reportados son las desviaciones estándar de las proporciones calculadas por el modelo de mezcla.

Los Feedlots se identificaron como la principal fuente de sedimentos en 7 de las 13 mezclas de sedimentos del cauce analizadas. Este resultado es preocupante debido al área tan pequeña que tiene este uso del suelo en comparación con el tamaño de toda la cuenca. Los feedlots representan solo el 1.7 % del área de la cuenca.

Debido a que la fuente *bancos* y la fuente *caminos de tierra* presentan una composición geoelemental muy similar, ya que ambas son formadas por subsuelos básicamente, para el análisis se han considerado como una única fuente. Los bancos y los caminos de tierra, juntos, son la segunda fuente más importante de sedimentos, y esto se da particularmente al final de la estación seca (período 2). Ambas fuentes conjuntas son la principal fuente de sedimentos en las tres mezclas aguas abajo (M1, M2 y M3) al final de la estación seca. La limitada cobertura vegetal durante la estación seca, favorece el movimiento de sedimentos. De hecho, la parte inferior de la cuenca estudiada está afectada por la formación de grandes cárcavas. Bancos y caminos de tierra representan un área aún más pequeña que los terrenos con feedlots en la cuenca, por lo que la erosión de estas fuentes debería ser también un motivo de preocupación para los agricultores y los responsables municipales.

La vegetación nativa con ganado y las tierras desmontadas para pastoreo fueron tratados como pastizales (tierra para pastoreo), esta actividad es la principal fuente de sedimentos en solo dos mezclas de sedimentos. Este tipo de uso de la tierra representa el 25 % del área de la cuenca. En las mezclas de sedimentos donde esta fuente es el principal contribuyente, las proporciones son altas (76 % y 60 %). Esto podría explicarse por un mayor número de animales que viven en esa área y su proximidad al curso de agua.

Se esperaba que el pastoreo y los bancos fueran grandes aportantes ya que se observó en campo la presencia de vacas pastando en zonas muy cercanas al río. La zona presenta además grandes barrancos y cárcavas que han aumentado rápidamente en los últimos años debido a que son suelos altamente erosionables (ver Figura 3.1). Aunque la contribución de los caminos de tierra fue una sorpresa, este resultado está en acuerdo con los resultados de algunos artículos relacionados al tema [Bravo-Linares et al. \(2018\)](#); [Motha et al. \(2003\)](#).

Por otro lado, la actividad que ocupa la mayor parte del área (47 %), son cultivos de rotación y este uso de la tierra es la principal fuente de sedimentos en una sola mezcla de sedimentos, en la mezcla 5 y solo durante la temporada de lluvias. Una de las razones por la que los suelos donde se desarrollan cultivos de rotación no contribuyen en forma apreciable al transporte sedimentario podría ser debido a la práctica de manejo de los suelos que los agricultores aplican en sus campos: la siembra directa, conocida por reducir la erosión del suelo. Esto está en acuerdo con el análisis por FRN ( $^{137}\text{Cs}$ ). En la mezcla 5, la ubicación de la tierra de cultivo es excepcionalmente cercana al río, lo que podría explicar la alta contribución de esta fuente a la mezcla de sedimentos.

Otro resultado importante es la relativamente baja contribución de las fuentes de vegetación nativa y huertos de árboles frutales (nogales y almendros), que a lo sumo contribuyen con un 22 % y un 16 % respectivamente. De cierta manera, se espera este comportamiento ya que no hay remoción de suelo en estas zonas. Los arbustos de la vegetación nativa y el pasto bajo los huertos protegen el suelo de la erosión.

Las fuentes *caminos de tierra* y *bancos* son básicamente subsuelos <sup>1</sup> y por lo tanto tienen contenidos similares de Calcio, Hierro, Fósforo y Bario. Esta semejanza en los contenidos de 4 de los 5 elementos fingerprint hace compleja la separación de las proporciones para la mayoría de las mezclas de sedimentos del cauce. La situación se ilustra mejor en los bi-plots de la Figura 6.22 donde se han graficado las fuentes bancos, caminos y algunas mezclas de sedimentos colectadas en el cauce, para los 4 elementos donde las concentraciones de estas 2 fuentes son muy similares.

---

<sup>1</sup>El subsuelo es la capa de suelo debajo de la capa del suelo superficial. Se compone de una mezcla variable de partículas pequeñas como arena, limo y/o arcilla, pero con un porcentaje mucho menor de materia orgánica y humus.

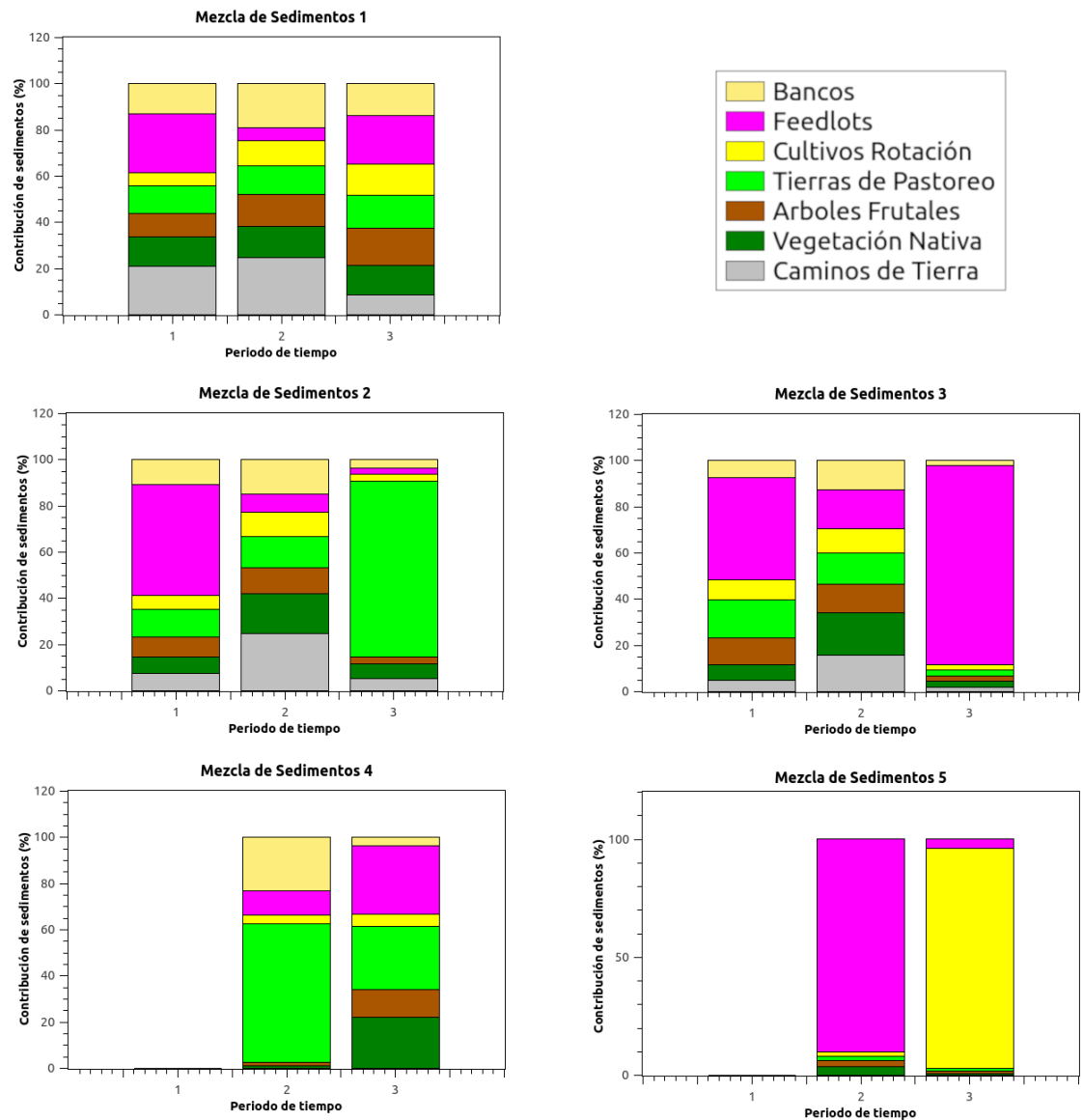


Figura 6.21: Aportes en cada lugar de colecta de sedimentos.



Fuentes/ Mezclas	Periodo	Bancos	Feedlots	Cultivos Rotación	Tierras de Pastoreo	Arboles Frutales	Vegetación Nativa	Caminos de Tierra
M1	1	13 (9)	26 (9)	6 (5)	12 (10)	10 (8)	13 (9)	21 (10)
	2	19 (9)	6 (6)	11 (8)	13 (9)	14 (9)	13 (9)	25 (9)
	3	14 (8)	21 (6)	13 (8)	14 (9)	16 (9)	12 (8)	9 (7)
M2	1	11 (9)	48 (15)	6 (5)	12 (15)	9 (8)	7 (7)	8 (7)
	2	15 (8)	8 (5)	11 (7)	13 (9)	12 (8)	17 (9)	25 (8)
	3	4 (4)	3 (2)	3 (3)	76 (7)	3 (3)	6 (6)	5 (5)
M3	1	7 (7)	44 (13)	9 (7)	17 (15)	12 (9)	7 (7)	5 (4)
	2	13 (8)	17 (5)	10 (7)	14 (8)	12 (8)	18 (8)	16 (8)
	3	2 (2)	86 (4)	2 (2)	2 (2)	2 (2)	2 (2)	2 (2)
M4	2	23 (11)	10 (0,7)	4 (3)	60 (12)	1 (1)	1,0 (0,9)	-
	3	4 (3)	29 (3)	5 (4)	27 (14)	12 (8)	22 (9)	-
M5	2	-	90 (4)	2 (2)	2 (2)	3 (2)	4 (3)	-
	3	-	4,0 (0,3)	93 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	-

Tabla 6.7: Resultados del análisis de las mezclas de sedimentos colectadas en 5 puntos del cauce principal, en 3 estadios: 1- al final de la cosecha (abril); 2- al final del periodo seco (septiembre); 3 durante el periodo húmedo de la región (enero).

En todas las gráficas los puntos de las fuentes en cuestión están muy cerca entre sí. Esto provoca que el MM no discrimine estas fuentes muy similares. Por este motivo es necesario advertir que los resultados deben interpretarse como fuente 'subsuelo' tanto para la fuente bancos como para la fuente caminos, dada la gran similitud de estas huellas ([Torres Astorga et al. \(2019\)](#)).

## 6.4. Aplicación de la Espectroscopia del Medio Infrarrojo

Se utilizaron las concentraciones de los elementos fingerprint seleccionados, Ca, Fe, P, Ti y Ba como parámetros para construir un modelo predictivo con todo el conjunto de espectros DRIFT-MIR (Diffuse reflectance Fourier transformed in the mid-infrared range), ver sección [4.3](#).

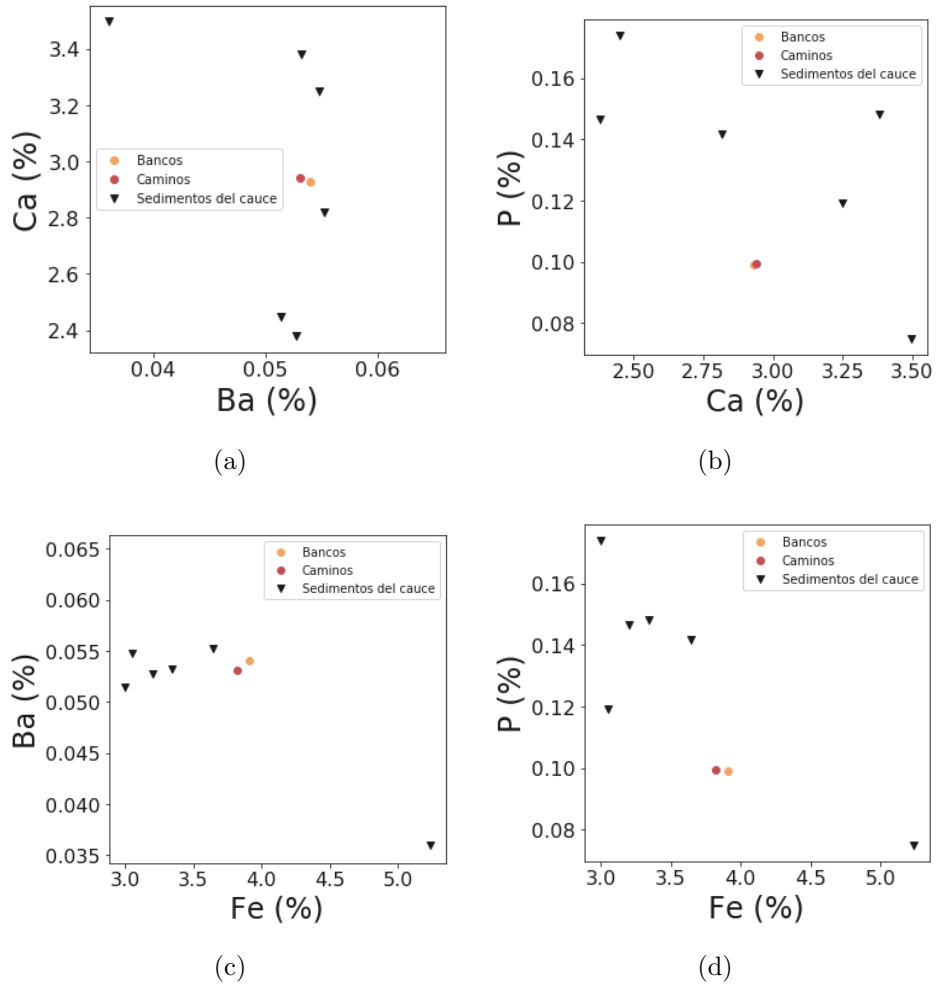


Figura 6.22: Gráficas de las concentraciones de las fuentes Banco (color beige) y Caminos (color rojo) y algunas mezclas de sedimentos de cauce (color negro) para los elementos Ba, Fe, Ca y P. Los valores de las concentraciones son muy similares para estas dos fuentes.

### 6.4.1. Modelo predictivo de cuantificación

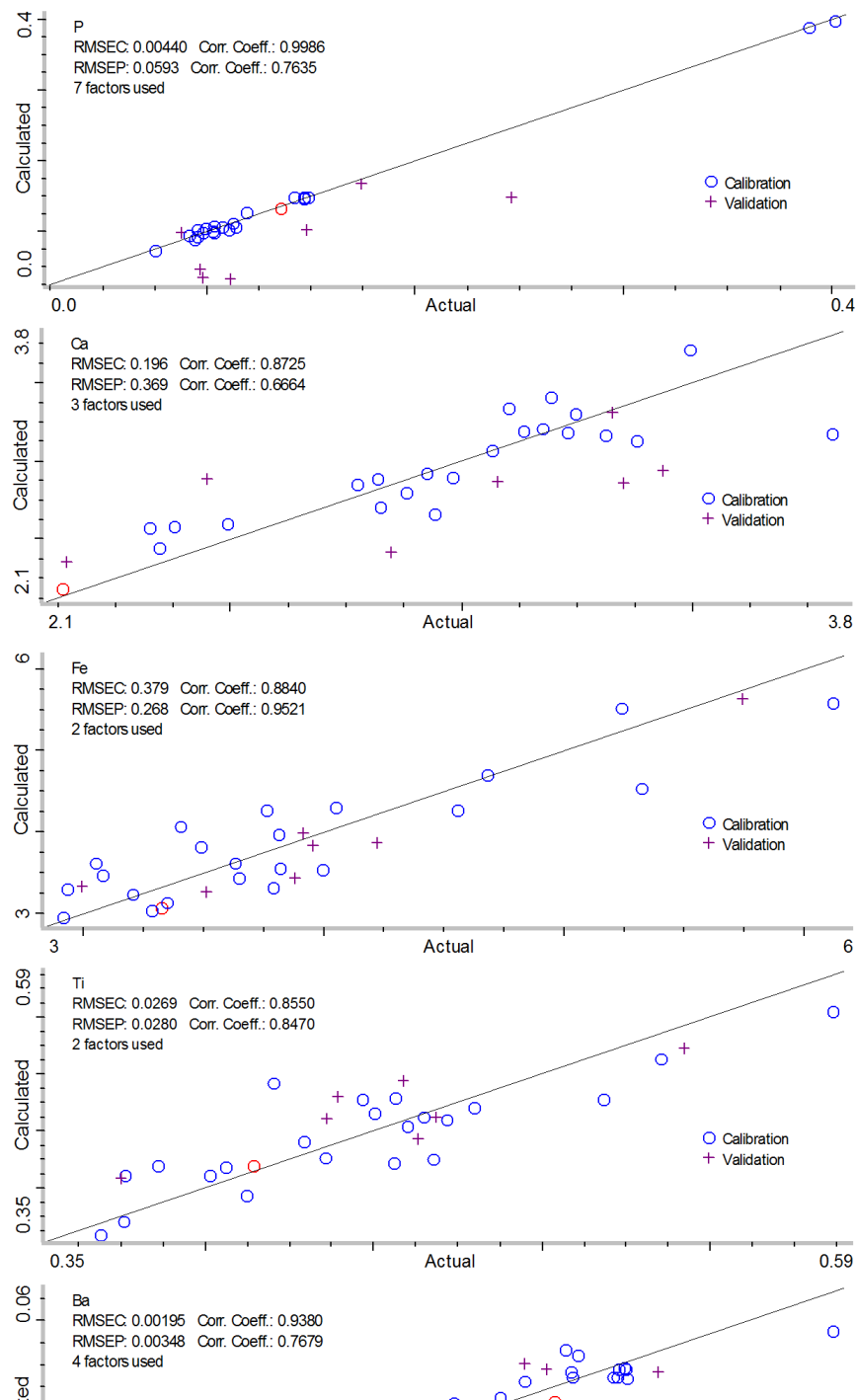
Una vez que se identificó el conjunto más eficiente de elementos fingerprint para rastrear el movimiento de sedimentos en la sub-cuenca estudiada, se utilizó la espectroscopía DRIFT-MIR para predecir la concentración de estos elementos de huellas dactilares a través de los espectros producidos, con un rango de número de onda entre  $3851,15$  y  $2400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2200$  y  $766,08 \text{ cm}^{-1}$ , y  $578,54$  y  $508,63 \text{ cm}^{-1}$ , mediante el modelado de mínimos cuadrados parciales (PLS en inglés). Este enfoque permite aumentar la cantidad de mediciones sin la desventaja del mayor costo y la preparación de la muestra que implica el análisis por EDXRF. Las regiones espectrales se seleccionaron para incluir propiedades funcionales del suelo tales como minerales de arcilla y compuestos fosforosos del suelo, dado que los minerales

de arcilla son los principales componentes del suelo responsables del transporte de elementos fingerprint, tales como los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  y  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$  y  $P$  en sus diversas formas. Los espectros DRIFT-MIR combinados con PLS (usando el espectro sin procesar, con la primera y con segunda derivada) son una de las técnicas más comunes para la calibración espectral y el modelado predictivo. Con la primera derivada de los espectros se desarrollan los mejores modelos de predicción en comparación con el uso de segunda derivada y espectros sin procesar. Además, trabajar sin suavizar los espectros fue más apropiado para obtener mejores modelos dados los parámetros utilizados para la cuantificación. Las regiones útiles de los espectros fueron seleccionadas por el software *TQ analyst*. Se usaron tres regiones: 3851,15 - 2400  $cm^{-1}$ , 2200 - 766,08  $cm^{-1}$  y 578,54 - 508,63  $cm^{-1}$ . Los gráficos de validación cruzada para la regresión PLS de la primera derivada del espectro DRIFT-MIR usando los datos de todas las muestras (fuentes y mezclas) se muestran en la Figura 6.23.

En cuanto a las calibraciones, los cinco parámetros se cuantificaron adecuadamente ya que los contenidos calculados por el modelo tienen un coeficiente de correlación superior a 0,85. Al probar el modelo con las muestras de validación, el hierro ( $R_{pred} = 0,95$ ) y el titanio ( $R_{pred} = 0,85$ ) mostraron una mejor correlación entre los contenidos calculados y los reales. El fósforo tiene  $R_{pred} = 0,76$ , a pesar de que muestra un excelente coeficiente de correlación en la calibración ( $R_{cal} = 0,99$ ). El bario tiene un resultado similar, con un  $R_{pred} = 0,77$  y un muy buen coeficiente de correlación en la calibración ( $R_{cal} = 0,94$ ). A pesar de estos buenos resultados, para las muestras de validación, el calcio no muestra una correlación satisfactoria entre el contenido calculado por el modelo y el real ( $R_{pred} = 0,67$  y  $R_{cal} = 0,87$ ). Siguiendo las pautas propuestas por Malley et al. (2004), la predicción para Fe se clasifica como exitosa ( $0,95 \leq R^2 < 0,90$ ) y la predicción de Ti como moderadamente útil ( $0,8 \leq R^2 < 0,7$ ). La tabla 6.8 resume los resultados del modelo de predicción.

Elemento	Factores usados	$R^2_{cal}$	RMSEC	$R^2_{pred}$	RMSEP
P; %	7	0,99	0,0044	0,58	0,0593
Ca; %	3	0,76	0,1960	0,44	0,3690
Fe; %	2	0,78	0,3790	0,91	0,2680
Ti; %	2	0,73	0,0269	0,72	0,0280
Ba; %	4	0,88	0,0020	0,59	0,0035

Tabla 6.8: Resultados del error cuadrático medio para la calibración y para la predicción (RMSEC y RMSEP), como así también los valores de  $R^2$  para la calibración y para la predicción del modelo desarrollado. Extraído de [Torres Astorga et al. \(2018\)](#).



## 6.5. Aplicación de CSSI

### 6.5.1. Identificación de huellas isotópicas: Mezcla artificial

Las técnicas de fingerprinting se pueden utilizar también con trazadores isotópicos como son los  $\delta^{13}C$  de ciertos ácidos grasos presentes en las partículas de suelo. A las mismas muestras que se analizaron EDXRF, se midieron por CSSI.

Con los  $\delta^{13}C$  de los ácidos grasos del C:14 al C:24 se buscó encontrar el grupo de estos que descomponen la mezcla artificial **MIX 1** en sus fuentes con proporciones conocidas. Es importante recordar que el uso de trazadores isotópicos del carbono conlleva el uso de carbono orgánico (CO) total de las muestras, ya que estos trazadores no son contenidos máscicos sino relaciones entre el  $^{13}C$  y el  $^{12}C$ .

Como los biomarcadores isotópicos son una pequeña fracción del CO total en el suelo y el CO total es típicamente menos que el 10 % de todo el suelo, las proporciones isotópicas se deben convertir a proporciones de suelo [Gibbs \(2008\)](#). Es decir, si los suelos fuente se mezclaron en las proporciones corregidas del suelo, la mezcla resultante tendría las mismas firmas isotópicas que las encontradas en la mezcla de sedimentos. Esta corrección se realiza utilizando la fórmula:

$$\%suelo_n = \frac{I_n / \%C_n}{\sum_n^1 I_n / \%C_n} \quad (6.5)$$

Se estudió la descomposición de la mezcla MIX 1 con varios conjuntos de ácidos grasos siguiendo los lineamientos indicados en el protocolo elaborado por IAEA [Gibbs \(2014\)](#). Para lo cual se examinaron los bi-plots de las muestras involucradas. Luego de este examen de bi-plots se determina que los ácidos grasos C:16, C:22 y C:24 son los idóneos como fingerprint de las todas las fuentes y mezclas analizadas. Con este conjunto de ácidos grasos no se obtiene un buen resultado, ya que las proporciones de suelo calculadas no identifican el principal contribuyente de la mezcla, Feedlot con 40 %. Este resultado tiene como mayor aportante a la fuente que en realidad esta en menor proporción en la mezcla artificial. En la Figura [6.24](#) se puede ver la comparación entre las proporciones calculadas por el modelo de mezcla (CSSIAR) y las proporciones reales de la mezcla artificial. En rojo se han graficado las proporciones reales y en azul las calculadas por el modelo de mezcla. Según estos cálculos la fuente de mayor proporción en la mezcla es el Banco con 70 %, aunque

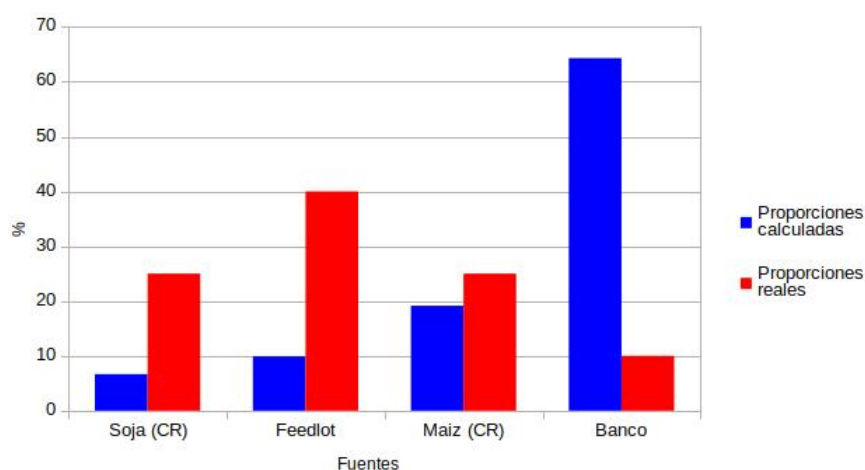


Figura 6.24: Comparación entre las proporciones calculadas por el modelo de mezcla y las proporciones reales de la mezcla artificial MIX 1. CR por cultivo rotación.

Usando C:16, C:22 y C:24 como trazadores				
Fuente	% CO	Proporción Isotópica (%)	Proporción de Suelo (%)	Proporción Real (%)
Soja	2,33	13,57	6,81	25
Feedlot	7,78	<b>67,43</b>	10,14	<b>40</b>
Maiz	0,80	13,38	19,63	25
Banco	0,10	5,62	<b>63,42</b>	10
MAE (%)		13,7	26,7	

Tabla 6.9: Resultados usando C:16, C:22 y C:24.

en realidad al momento de elaborar esta mezcla se usó un 10 % de la fuente Banco. Dos de las tres fuentes restantes también tienen proporciones muy diferentes con respecto a lo que hay en la mezcla artificial. Por esta razón no es correcto aplicar esta técnica para analizar los sedimentos del cauce, ya que se obtendrían proporciones incorrectas de las fuentes aportantes. En la tabla 6.9 se muestran los resultados. El error global de estas proporciones de suelo es del 27 %, sin embargo el error en las proporciones isotópicas es del 14 %, si bien este último error es mucho menor y la mayor contribución si coincide con la fuente de mayor proporción en la mezcla, estas proporciones no han sido corregidas por el contenido de CO total. Este resultado está, además, sobrestimando la proporción de la fuente Feedlot (en un 68 %) y subestimando las restantes.

Una posible explicación a por qué no fue posible encontrar un resultado aceptable al decomponer la mezcla artificial, sea la forma en la que se convierten las pro-

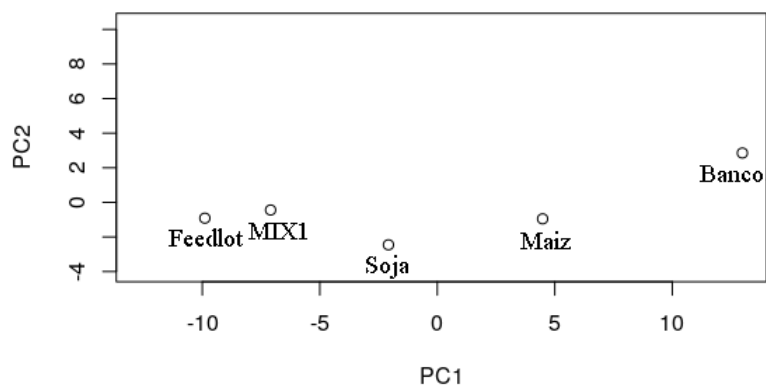


Figura 6.25: Análisis de las Componentes Principales que muestra la distribución de las muestras fuentes y la muestra artificial MIX1.

porciones isotópicas a proporciones de suelo. Actualmente esta conversión se realiza con la ecuación 6.5, pero esta forma de conversión posiblemente no sea conveniente aplicar cuando existen fuentes con muy bajo contenido de carbono orgánico, como son los subsuelos (bancos y caminos de tierra).

Se realizó el análisis de las componentes principales (PCA) con todos los trazadores isotópicos recomendados para la técnica para todas las muestras. En el gráfico de las primeras 2 componentes principales, para las muestras involucradas en la mezcla artificial MIX1, (6.25) se observa que utilizando los biomarcadores isotópicos la fuente con mayor proporción está efectivamente más cerca de la mezcla artificial. Las dos mezclas con 25 % de contribución real no están a igual distancia de la mezcla, encontrándose más cerca la fuente con mayor CO total. La fuente con menor contribución (10 %) es la fuente más alejada. Se ve que el uso de las relaciones isotópicas como huellas dactilares del uso del suelo está bien direccionado. Sin embargo al descomponer la mezcla artificial los resultados sobrestiman la contribución de la fuente con mayor CO total, analizando las proporciones isotópicas, y una vez convertidas estas proporciones isotópicas a proporciones de suelo (usando 6.5) se sobrestiman (y se invierten) las contribuciones de las fuentes con más baja proporción real en la mezcla. Ver tabla 6.10.

Debido a que ninguno de los resultados (proporciones isotópicas y proporciones de suelo) obtenidos de la aplicación del modelo de mezcla para MIX 1 son satisfac-

Fuente	Proporción Isotópica (%)	% CO	Proporción de Suelo (%)	Propoción Real (%)
Banco	5,5	0,10	70,23	10
Maiz	6,91	0,80	11,47	25
Soja	8,57	2,33	4,87	25
Feedlot	79,00	7,78	13,44	40

Tabla 6.10: Resultados de la descomposición de MIX1 utilizando como trazadores PC1 Y PC2. En la última columna se agregó la composición real de la mezcla artificial

torios, no se aplicó la técnica de fingerprinting con CSSI sobre las muestras de la cuenca. Sospechamos que previo a la aplicación de los modelos de mezcla, deberían aplicarse factores de corrección a los valores isotópicos de las fuentes ó cambiar la forma de conversión de las proporciones isotópicas resultantes del modelo. El extremadamente bajo contenido de carbono orgánico en alguna de las fuentes (como en este caso el Banco) es incompatible con la aplicación de los modelos ya que cuando se aplica la transformación 6.5, la proporción de suelo de esta fuente se ve sobrestimada. En muchos estudios de rastreo de sedimentos este efecto no se alcanza a ver ya que las fuentes tienen contenidos de carbono orgánico muy similares. Recientemente está planteado un debate con respecto a qué forma de conversión corresponde utilizar para obtener las proporciones de suelo. Autores como Alewell et al. (2016) sostienen que se debe corregir en función de la concentración del ácido graso en las fuentes, mientras que Gibbs (2008, 2014) mantiene que la forma de convertir los resultados esta dada por la ec. 6.5. Unos meses atrás Upadhayay et al. (2018) propusieron una corrección que debiera aplicarse a todos marcadores isotópicos de las fuentes antes de utilizarse un modelo de mezcla. Para verificar si alguna de las nuevas opciones es más acertada se debería aplicar la metodología a varias mezclas artificiales con diferentes configuraciones de fuentes.



# Capítulo 7

## Conclusiones Finales

La presente tesis se divide en dos partes. En la parte 1, el trabajo estuvo direccionado a la calibración de un sistema de espectrometría gamma para efectuar medidas de concentraciones de radionucleidos gamma emisores en muestras regionales de suelo y agua. Este cometido se consideró como básico para el estudio aplicado que se desarrolla en la parte 2 de las investigaciones desarrolladas

Respecto a la primera parte, las conclusiones principales alcanzadas se sintetizan en los siguientes puntos:

- Se elaboraron patrones de calibración idóneos para las tres geometrías utilizadas en el laboratorio GEA-IMASL;
- Se elaboraron las curvas de calibración en eficiencia en función de la densidad aparente de las muestras de suelo, para un rango de energías de 46 *keV* a 1840 *keV* y para un rango de densidades aparentes de 0,87 *g cm<sup>-3</sup>* a 1,53 *g cm<sup>-3</sup>* para granulometría < 2 *mm* y de 0,92 *g cm<sup>-3</sup>* a 1,25 *g cm<sup>-3</sup>* para granulometría < 63  $\mu m$ ;
- Se encontró que la eficiencia no varía sustancialmente con la densidad aparente para las energías de las emisión de  $^{137}Cs$  y  $^7Be$ . Y disminuye linealmente con el aumento de la densidad aparente para la energía de emisión de  $^{210}Pb$  (46,5 *keV*)
- Se confeccionó la curva de calibración en eficiencia vs energía para muestras de agua en geometría Marinelli para el mismo rango de energías. En consecuencia

es posible actualmente determinar las concentraciones de actividad de todos los radionucleidos gamma emisores con energías características entre 46 *keV* y 1840 *keV*.

- Se desarrollaron y discutieron las fuentes de errores en el cálculo de la eficiencia. Encontrando que el aporte principal al error (en un momento cercano a la fecha de certificación) es la actividad inicial del radionucleido.
- El laboratorio del GEA-IMASL se encuentra en condiciones actualmente de determinar concentraciones de diferentes FRN en muestras de suelo y agua. Sus resultados han permitido la participación exitosa en pruebas de intercomparación de laboratorios llevadas a cabo por la IAEA.

La segunda parte de la tesis estuvo dedicada a la aplicación conjunta y complementaria de técnicas isotópicas (FRN y CSSI) y de identificación de huellas específicas del origen y transporte sedimentario utilizando EDXRF y MIRS. Las investigaciones se desarrollaron en una región de importancia de la Provincia de San Luis, donde el avance de la frontera agropecuaria impacta sobre la calidad y cantidad de los recursos naturales básicos como el suelo y el agua. En definitiva, los fines del trabajo llevado a cabo son: i) determinar cuantitativamente tasas de erosión/sedimentación en zonas críticas; ii) identificar las principales fuentes de sedimentos y su aporte relativo; iii) indagar cualitativamente las relaciones entre los usos y su propensión a la pérdida de suelo.

La propuesta incluyó: i) una intensa actividad experimental de campo, recolección de muestras y medidas *in situ*; ii) análisis de laboratorio (en el país y en el exterior); iii) desarrollo y aplicaciones de aproximación teóricas y modelado.

Es importante destacar que la capacitación, la preparación de muestras y el análisis de las mismas por EDXRF fue llevada a cabo gracias a la beca STEP otorgada por ICTP/IAEA para realizar un entrenamiento de tres periodos en los laboratorios de IAEA en Seibersdorf, Austria. Con la dirección de los directores de este laboratorio se llevó a cabo gran parte de la interpretación de los resultados de fingerprint con EDXRF y CSSI.

Entre los principales resultados alcanzados se destacan:

### Sobre el contenido de $^{137}\text{Cs}$ en suelo:

- ☐ Identificación del sitio de referencia: inventario:  $330 \text{ Bq m}^{-2}$ , SD:  $54 \text{ Bq m}^{-2}$  y CV: 16 %. El coeficiente de variación determinado es menor que el reportado mayoritariamente por otros autores, cumpliendo satisfactoriamente, el sitio, con los requisitos para ser usado como sitio de referencia.
- ☐ Se utilizó exitosamente el modelo CDE (ecuación de convección-dispersión) para modelar el proceso de migración vertical de este radionucleido. Se calculó el coeficiente de difusión efectivo ( $62 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ y}^{-1}$ ) y la velocidad de convección efectiva ( $1,18 \text{ kg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ).
- ☐ En el sitio de estudio seleccionado, sometido a intensa actividad agropecuaria, se efectuó un muestreo en transecta en la dirección de la pendiente. La aplicación de la técnica de  $^{137}\text{Cs}$  no permitió cuantificar tasas apreciables de erosión o sedimentación en el sitio, sí procesos de redistribución internos asociados muy probablemente a las prácticas agrarias llevadas a cabo. Estudios adicionales son necesarios para poder aproximar con mayor precisión tasas de redistribución de suelo que el estudio llevado a cabo no logró determinar.
- ☐ Las características propias de la zona y su similitud con un estudio llevado a cabo simultáneamente en un sitio en Haití, condujo al desarrollo de un modelo de conversión adaptado a las condiciones especiales de las respectivas regiones de estudio y que fuera implementado exitosamente en el sitio haitiano.

### Sobre el contenido de $^{210}\text{Pb}$ en suelo:

- ✓ Se lograron identificar las dos componentes de  $^{210}\text{Pb}$  en suelo: soportado y no-soportado
- ✓ Se determinó el inventario del  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  en el sitio de referencia elegido para  $^{137}\text{Cs}$ : inventario:  $4592 \text{ Bq m}^{-2}$ , SD:  $1243 \text{ Bq m}^{-2}$ , CV: 27 %,
- ✓ El CV obtenido hace no aconsejable el esquema de muestreo utilizado para ser utilizado como sitio de referencia para  $^{210}\text{Pb}_{ex}$ . Un aumento en el número de puntos que complementen los ya determinados es una alternativa conveniente a los efectos de determinar el inventario con mayor precisión. Otra alternativa sería buscar otro sitio de referencia para  $^{210}\text{Pb}_{ex}$  cercano al sitio de estudio.

### **Sobre el uso de geoelementos como fingerprints para la identificación de fuentes sedimentarias:**

- Utilizando tests estadísticos y un análisis visual de los bi-plots, se seleccionaron los elementos fingerprints: Ba, Ca, Fe, P y Ti.
- Se validó esta selección utilizando 2 mezclas artificiales, alcanzando resultados exitosos.
- Se emplearon los elementos fingerprints en el análisis de las muestras de mezclas de sedimento del cauce de la sub cuenca estudiada.
- Se identificaron las principales fuentes sedimentarias: El principal aporte viene de los feedlots, seguidamente por los bancos y caminos de tierra de la sub cuenca estudiada.

### **Sobre el uso de los $\delta^{13}C$ de los ácidos grasos de los suelos como fingerprints para la identificación de fuentes sedimentarias:**

- ✓ Se determinaron los  $\delta^{13}C$  de los siguiente ácidos grasos: c14:0, c14:0 2-OH, c14:0 3-OH, c14:1, c15:0, c15:1, c16:0, c16:0 2-OH, c16:1w5c, c16:1w9c/7c, c16:1w9t, c17:0, c18:0, c18:1w9c, c18:1w9t/7c, c18:2w6c/6t, c20:0, c20:1w9, c20:2, c20:3w3, c20:3w6, c20:4w6, c20:5w3, c21:0, c22:0, c22:1w9/22:2, c22:6w3, c23:0, c24:0.
- ✓ No fue posible identificar un conjunto de trazadores isotópicos CSSI que dieran cuenta de las contribuciones de las fuentes en la mezcla artificial, confeccionada para la validación;
- ✓ Estudios adicionales, que se focalicen en la ampliación del muestreo y mejoramiento las formulas de conversión de las proporciones isotópicas para obtener las proporciones de suelo, son necesarios a los efectos del uso exitoso de esta técnica de fingerprinting.

### **Sobre el uso de espectrometría del medio infrarojo para predecir concentraciones de los elementos trazadores:**

- Aplicación de la regresión por mínimos cuadrados parcial (PLSR): se creó un modelo predictivo de las concentraciones de Ba, Ca, Fe, P y Ti;

- El modelo predice el hierro (Fe) en forma exitosa ( $0,95 \leq R^2 < 0,90$ ) y el titanio (Ti) en forma moderadamente útil ( $0,8 \leq R^2 < 0,7$ ).

Finalmente, se destaca la importancia de los avances logrados. Se cuenta ahora con un laboratorio capacitado para efectuar estudios ambientales en el ámbito regional y con los conocimientos necesarios para un abordaje integral, en el diagnóstico y diseño de medidas de remediación, del problema asociado a la pérdida de suelo fértil en regiones vulnerables del centro-oeste argentino. Técnicas innovadoras, nunca empleadas hasta el presente, han sido utilizadas complementariamente para abordar un problema de alta complejidad y central importancia que plantea conciliar el desarrollo productivo de la región con la preservación de sus recursos naturales.

Los resultados alcanzados alientan a profundizar las investigaciones aplicadas que realiza el GEA-IMASL a nivel local y regional y con la colaboración de grupos internacionales de similares objetivos.

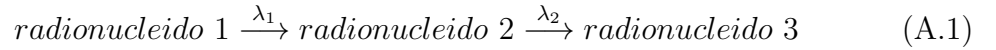
\*\*

# Apéndice A

## Anexos

### A.1. Equilibrio secular

Las relaciones entre radionúclidos de la misma cadena de desintegración se pueden escribir de la siguiente forma



donde el radionucleido 1 se transforma por descomposición radioactiva en el radionucleido 2 con la constante de decaimiento  $\lambda_1$ , y el radionucleido 2 en el radionucleido 3 con la constante de decaimiento  $\lambda_2$ . En cualquier momento, la tasa de producción neta del radionucleido 2 viene dada por la tasa de desintegración del radionucleido 1 disminuida por la tasa de desintegración del radionucleido 2:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (\text{A.2})$$

Para la tasa de desintegración del radionucleido 2:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1^0 e^{\lambda_1 t} = 0 \quad (\text{A.3})$$

donde  $N_1^0$  es el número de átomos del radionucleido 1 en el momento  $t = 0$ . La solución de la ecuación diferencial de primer orden [A.3](#) es

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (\text{A.4})$$

donde  $N_2^0$  es el número de átomos del radionucleido 2 presente en el momento  $t = 0$ . Si los radioradionucleidos 1 y 2 se separan cuantitativamente en  $t = 0$ , la situación se vuelve más simple y se obtienen dos fracciones. En la fracción que contiene

al radionucleido 2, este radionucleido ya no se produce por la descomposición del radionucleido 1, y para la fracción que contiene el radionucleido 1 sigue con  $N_2^0 = 0$ :

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (\text{A.5})$$

Esta ecuación da cuenta del equilibrio radiactivo entre el radionucleido madre y el radionucleido hija según ecuación (A.1). Para la siguiente hija (radionucleido 3), se obtiene la siguiente ecuación:

$$N_3 = \lambda_1 \lambda_2 N_1^0 \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_1 - \lambda_3)} \quad (\text{A.6})$$

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio radiactivo depende de la vida media del radionucleido hija. En el equilibrio radiactivo, la relación  $N_2/N_1$ , la relación de las actividades es constante. Cabe mencionar que esto no es un equilibrio en el sentido utilizado en termodinámica y cinética química, porque no es reversible y generalmente no representa un estado estacionario. Se distinguen tres casos:

- **Equilibrio radiactivo secular** ( $t_{1/2}(1) \gg t_{1/2}(2)$ ).

En el equilibrio radiactivo secular, ecuación A.5 se reduce a

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (\text{A.7})$$

Después de  $t \gg t_{1/2}(2)$  (en la práctica, después de aproximadamente 5 vidas medias del radionucleido 2), se establece el equilibrio radiactivo y las actividades del radionucleido madre y de todos los radionucleidos que emergen de ella son las mismas:  $A_1 = A_2$ . El equilibrio radiactivo secular se puede usar para la determinación de la actividad de un radionucleido madre de larga vida, si la actividad de la hija es más fácil de medir. Un ejemplo de ello es la determinación de la actividad de  $^{226}\text{Ra}$  a través de  $^{222}\text{Rn}$ . De esta forma es evidente que el tiempo en el que se alcanza el equilibrio está siempre determinado por la vida media más larga de los radionucleidos intermedios de la cadena.

- **Un equilibrio radiactivo transitorio.**

Después de alcanzar el equilibrio radiactivo ( $t_{1/2}(1) > t_{1/2}(2)$ ), la actividad de la hija es siempre más alta que la actividad de la madre:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (\text{A.8})$$

- La vida media del núclido madre es más corta que la vida media del núclido hija. En este caso, la madre decae más rápido que la hija, y la relación entre los dos cambia continuamente, hasta que el radionucleido madre ha desaparecido. No se alcanza ningún equilibrio radiactivo.

## **A.2. Publicaciones científicas aceptadas y enviadas, derivadas de los resultados alcanzados en esta tesis**

Velasco, H., Torres Astorga, R., Joseph, D., Antoine, J. S., Mabit, L., Toloza, A., Dercon, G., and Walling, D. E. (2018). Adapting the Caesium-137 technique to document soil redistribution rates associated with traditional cultivation practices in Haiti. *Journal of environmental radioactivity*, 183:7–16.

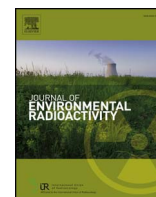
Torres Astorga, R., de los Santos-Villalobos, S., Velasco, H., Domínguez-Quinteros, O., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Diawara, Y., Dercon, G., and Mabit, L. (2018). Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion. *Environmental Science and Pollution Research*.

Torres Astorga R., Rizzotto M. G., Velasco H. Improving the efficiency in the detection of gamma activities in environmental soil samples: influence of the granulometry and soil density. ENVIADO

Torres Astorga, R., Velasco, H., Dercon, G., Mabit, L., 2017. Evaluating mixing modelling for soil erosion hot spot identification through the use of artificial soil mixtures. *Soil Newsletter*. FAO-IAEA Vol. 40 N.1, 31–32.

Torres Astorga, R., Velasco, H., Resch, C., Gruber, R., Padilla, R., Dercon, G., Mabit, L., 2019. Tracing sediment sources in an agriculture and livestock catchment of Argentina through the use of geochemical fingerprints. *Soil Newsletter*. FAO-IAEA 42N.2, 24–27.





# Adapting the Caesium-137 technique to document soil redistribution rates associated with traditional cultivation practices in Haiti

H. Velasco<sup>a,\*</sup>, R. Torres Astorga<sup>a</sup>, D. Joseph<sup>b,c</sup>, J.S. Antoine<sup>b,c</sup>, L. Mabit<sup>d</sup>, A. Toloza<sup>d</sup>, G. Dercon<sup>d</sup>, Des E. Walling<sup>e</sup>

<sup>a</sup> GEA - Grupo de Estudios Ambientales – Instituto de Matemática Aplicada San Luis (IMASL) – Universidad Nacional de San Luis, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CCT-San Luis, San Luis, Argentina

<sup>b</sup> Direction des Ressources Forestières et des Sols (DRFS), Ministère de l'Agriculture, des Ressources Naturelles et du Développement Rural, Port-au-Prince, Haiti

<sup>c</sup> Faculté d'Agronomie et de Médecine Vétérinaire (FAMV), Port-au-Prince, Haiti

<sup>d</sup> Soil and Water Management & Crop Nutrition Laboratory, Joint Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, International Atomic Energy Agency, Austria

<sup>e</sup> Geography, College of Life and Environmental Sciences, University of Exeter, Exeter, EX4 4RJ, UK

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Haiti  
<sup>137</sup>Cs  
 Radionuclide technique  
 Soil erosion  
 Conversion model

## ABSTRACT

Large-scale deforestation, intensive land use and unfavourable rainfall conditions are responsible for significant continuous degradation of the Haitian uplands. To develop soil conservation strategies, simple and cost-effective methods are needed to assess rates of soil loss from farmland in Haiti. The fallout radionuclide caesium-137 (<sup>137</sup>Cs) provides one such means of documenting medium-term soil redistribution rates. In this contribution, the authors report the first use in Haiti of <sup>137</sup>Cs measurements to document soil redistribution rates and the associated pattern of erosion/sedimentation rates along typical hillslopes within a traditional upland Haitian farming area. The local <sup>137</sup>Cs reference inventory, measured at an adjacent undisturbed flat area, was 670 Bq m<sup>-2</sup> (SD = 100 Bq m<sup>-2</sup>, CV = 15%, n = 7). Within the study area, where cultivation commenced in 1992 after deforestation, three representative downslope transects were sampled. These were characterized by <sup>137</sup>Cs inventories ranging from 190 to 2200 Bq m<sup>-2</sup>. Although, the study area was cultivated by the local farmers, the <sup>137</sup>Cs depth distributions obtained from the area differed markedly from those expected from a cultivated area. They showed little evidence of tillage mixing within the upper part of the soil or, more particularly, of the near-uniform activities normally associated with the plough layer or cultivation horizon. They were very similar to that found at the reference site and were characterized by high <sup>137</sup>Cs activities at the surface and much lower activities at greater depths. This situation is thought to reflect the traditional manual tillage practices which cause limited disturbance and mixing of the upper part of the soil. It precluded the use of the conversion models normally used to estimate soil redistribution rates from <sup>137</sup>Cs measurements on cultivated soils and the Diffusion and Migration conversion model frequently used for uncultivated soils was modified for application to the cultivated soils of the study area, in order to take account of the unusual local conditions. The model was also modified to take account of the fact that cultivation in the study area commenced in 1992, rather than predating the period of weapons test fallout which extended from the mid 1950s to the 1970s. Erosion rates on the upper parts of the hillside involved in the study were found to be relatively high and ca. -23 t ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup> with low spatial variability. In the lower, flatter areas at the bottom of the slope, deposition occurred. Deposition rates were characterized by high spatial variability, ranging from 6.0 to 71 t ha<sup>-1</sup> y<sup>-1</sup>. Soil redistribution rates of this magnitude are a cause for concern and there is an urgent need to implement soil conservation measures to ensure the longer-term sustainability of the local agricultural practices.

## 1. Introduction

The Republic of Haiti occupies the western part of the Caribbean island of Hispaniola (Fig. 1). Agriculture constitutes the main source of livelihood in Haiti. Around 70% of the population depend on this

sector, consisting mostly of small-scale subsistence farming (Dolisca et al., 2008). With a fast growing population, expanding from 670 inhabitants per km<sup>2</sup> in 1987 to over 961 in 2013, the demand for arable land has been rapidly increasing at the expense of forests and other areas of native vegetation. Forest cover has reduced from 60% to less

\* Corresponding author.

E-mail address: [rh.velasco@gmail.com](mailto:rh.velasco@gmail.com) (H. Velasco).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.12.008>

Received 9 September 2017; Received in revised form 13 December 2017; Accepted 14 December 2017  
 0265-931X/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.



# Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion

Romina Torres Astorga<sup>1</sup> · Sergio de los Santos Villalobos<sup>2</sup> · Hugo Velasco<sup>1</sup> · Olgioly Domínguez-Quintero<sup>3</sup> · Renan Pereira Cardoso<sup>4</sup> · Roberto Meigikos dos Anjos<sup>4</sup> · Yacouba Diawara<sup>5,6</sup> · Gerd Dercon<sup>7</sup> · Lionel Mabit<sup>7</sup>

Received: 8 November 2017 / Accepted: 26 April 2018  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

## Abstract

Identification of hot spots of land degradation is strongly related with the selection of soil tracers for sediment pathways. This research proposes the complementary and integrated application of two analytical techniques to select the most suitable fingerprint tracers for identifying the main sources of sediments in an agricultural catchment located in Central Argentina with erosive loess soils. Diffuse reflectance Fourier transformed in the mid-infrared range (DRIFT-MIR) spectroscopy and energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) were used for a suitable fingerprint selection. For using DRIFT-MIR spectroscopy as fingerprinting technique, calibration through quantitative parameters is needed to link and correlate DRIFT-MIR spectra with soil tracers. EDXRF was used in this context for determining the concentrations of geochemical elements in soil samples. The selected tracers were confirmed using two artificial mixtures composed of known proportions of soil collected in different sites with distinctive soil uses. These fingerprint elements were used as parameters to build a predictive model with the whole set of DRIFT-MIR spectra. Fingerprint elements such as phosphorus, iron, calcium, barium, and titanium were identified for obtaining a suitable reconstruction of the source proportions in the artificial mixtures. Mid-infrared spectra produced successful prediction models ( $R^2 = 0.91$ ) for Fe content and moderate useful prediction ( $R^2 = 0.72$ ) for Ti content. For Ca, P, and Ba, the  $R^2$  were 0.44, 0.58, and 0.59 respectively.

**Keywords** Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectroscopy · Diffuse reflectance Fourier transformed mid-infrared (DRIFT-MIR) spectroscopy · Artificial mixtures · Fingerprints

Responsible editor: Roberto Terzano

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2154-4>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Romina Torres Astorga  
rommi8@gmail.com

<sup>1</sup> Grupo de Estudios Ambientales, Instituto de Matemática Aplicada San Luis, Universidad Nacional de San Luis/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, San Luis, Argentina

<sup>2</sup> CONACYT-Instituto Tecnológico de Sonora, Ciudad Obregón, Sonora, Mexico

<sup>3</sup> Laboratorio de Investigación de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

<sup>4</sup> Laboratório de Radioecologia e Alterações Ambientais (LARA), Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Av. Litorânea S/N, Niterói, Rio de Janeiro 24210-346, Brazil

<sup>5</sup> U.S. Department of Energy, NBL Program Office, Argonne, IL, USA

<sup>6</sup> Nuclear Science and Instrumentation Laboratory (NSIL), Department of Nuclear Sciences and Applications, International Atomic Energy Agency, Seibersdorf, Austria

<sup>7</sup> Soil and Water Management & Crop Nutrition Laboratory, Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, Department of Nuclear Sciences and Applications, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria

# Improving the efficiency in the detection of gamma activities in environmental soil samples: influence of the granulometry and soil density

Torres Astorga R., Rizzotto M. G., Velasco H.

*GEA - Grupo de Estudios Ambientales – Instituto de Matemática Aplicada San Luis (IMASL)  
– Universidad Nacional de San Luis, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y  
Técnicas, CCT-San Luis, San Luis, Argentina  
e-mail: rizzotto@unsl.edu.ar*

## Highlights

- Wide range efficiency calibration of a Hyperpure germanium (HPGe) detector (from 46keV to 2 MeV) was performed for different geometries and different particle size distributions in soil samples.
- Efficiency function that takes into account possible auto-absorption effect of low energy emissions.
- Uncertainty analysis of each nuclide in the standards to evaluate their use in the efficiency calibration.

## Abstract

In this work the efficiency calibration curves for a HPGe gamma detector were obtained. The two most used geometries (named pot and Petri dish) were considered in order to determine the gamma activities in soil samples of Central Argentina, for  $\gamma$ -rays with energy in the range of 46 keV to 2000 keV. The standards were prepared by using two mixed nuclides reference solutions provided by Eckert & Ziegler, for both low and high energies. The reference solution for low energies contains Pb-210, Am-241, Cd-109 and Co-57 while the other includes Ba-133, Ce-139, Co-57, Sr-85, Y-88, Zn-65, Cs-137 and Mn-54. The standards were prepared for different soil granulometries, including grain size from 64  $\mu\text{m}$  to 2 mm. Considering the corrections that are necessary to introduce due to auto-absorption effects for energies below 200 keV, the variability of soil density was taken into account in the preparation of soil standards. As in environmental application radionuclide concentration measures should be as accurate as possible, in this investigation we introduce a comprehensive analysis of the measurement error, identifying the most important sources of uncertainty in the process of the efficiency determination. The obtained efficiency curves were tested with the reference material IAEA-375 and IAEA-447 (pot geometry), and with the Special Multigamma Source 81-11 from the National Atomic Energy Commission of Argentina and IAEA-447 (Petri dish geometry). In both cases, a very good agreement with IAEA reference materials was found. Calibration curve for pot geometry was tested with the certified activity of  $^{137}\text{Cs}$  of the soil sample used in the IAEA-TEL/SWNEB-2013-01 proficiency test. The measured activities agree with those in the certificate.

**Keywords:** *Gamma ray spectrometry, Efficiency calibration; HPGe detector; Multigamma source.*

## Evaluating mixing modelling for soil erosion hot spot identification through the use of artificial soil mixtures

Romina Torres Astorga<sup>1,2,\*</sup>, Hugo Velasco<sup>1</sup>, Gerd Dercon, Lionel Mabit

<sup>1</sup>Grupo de Estudios Ambientales, IMASL-CONICET-UNSL, San Luis, Argentina

<sup>2</sup>Soil and Water Management and Crop Nutrition Laboratory, FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria

Soil erosion and associated sediment redistribution are key environmental problems in Central Argentina. Several land uses and management practices, such as intensive grazing and crop cultivation, are considered to drive and increase significantly these processes.

To prove the above hypothesis, a mixing modelling approach (CSSIAR v1.00), using Energy Dispersive X Ray Fluorescence (EDXRF) data as fingerprint of sediment sources and sinks, is aimed to identify critical hot spots of erosion in a typical Argentinian agro-ecosystem. The study site is an Estancia Grande subcatchment with an area of 1235 hectares, located 23 km north east of San Luis (in the center of Argentina) and which is characterized by highly erodible Haplic Kastanozem soils.

However, before the mixing modelling approach can be used, validation is needed. This can be achieved by the composition of artificial soil mixtures based on existing sediment sources collected from the targeted studied subcatchment. The proportion of these sources in the artificial mixtures is estimated by the mixing model, whose result is then compared with the true values of the apportionment.

Four artificial soil mixtures were created using known quantities of the most representative sediment sources of the studied catchment. The first mixture (MIX 1) was composed of four sources characterised by crop cultivation in rotation. The second (MIX 2) and the third mixture (MIX 3) were built using different proportions of four different soil sources including soils from a feedlot, a rotation crop, a walnut forest and a from a native pasture for grazing. The last tested mixture (MIX 4) contained the same sources as MIX 3 but with the addition of a fifth source collected along the river banks.

The geochemical element content analysis of the mixtures and sources samples was performed by EDXRF. For determining the best suitable fingerprint elements of the sources, a four-step selection process was developed and tested. After applying a traditional approach for fingerprint selection which includes statistical tests such as Kruskal–Wallis H-test and Discriminant Function Analysis (DFA), we used (1) the known information on the source proportions in the mixtures and (2) the subset of tracers that passed the previous mentioned tests, to select the specific elemental tracers that are in agreement with the expected mixture contents. Our selection process

was completed after a final test using the mixing model CSSIAR v1.00 to compute all possible combinations of the reduced number of tracers obtained. Alkaline earth metals especially Barium (Ba) and Strontium (Sr) were identified as the most effective elemental fingerprints which provided a reduced Mean Absolute Error (MAE) of around 2% when reconstructing the four artificial mixtures.

This study, which has been presented during EGU 2017, demonstrates that the elemental fingerprinting approach using EDXRF performed very well to reconstruct our original mixtures, especially in identifying and quantifying the contribution of the 4 rotation crop soil sources in MIX 1 as well as in recognizing the major and minor source contributors in MIX 3 (Fig. 1).

*\*Support from the STEP fellowship programme is kindly acknowledged. Through its Sandwich Training Educational Programme (STEP), ICTP and its UN partner, the International Atomic Energy Agency (IAEA), offer fellowships to PhD students from developing countries in the fields of physics and mathematics.*



SMWCN Laboratory STEP fellow preparing sample for EDXRF analysis

years of the CRP. The second RCM is expected be held in Nanning, China, during the first quarter of 2020. This CRP will be featured in a new European Geosciences Union (EGU) Session HS2.3.3 on '*Identification of agro-contaminants in surface and groundwater using stable isotope techniques*' during the upcoming EGU meeting on

7-12 April 2019, Vienna, Austria. The Conveners are Gwenaël Imfeld, Joseph Adu-Gyamfi Lee Heng, Yong Li, Grzegorz Skrzypek. For more details on the meeting please see the website: <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2019/session/31030>

## Developments at the Soil and Water Management and Crop Nutrition Laboratory

### Tracing sediment sources in an agriculture and livestock catchment of Argentina through the use of geochemical fingerprints

*Torres Astorga, R.<sup>1</sup>, Velasco, H.<sup>1</sup>, Resch, C.<sup>2</sup>, Gruber, R.<sup>2</sup>, Padilla, R.<sup>3</sup>, Dercon, G.<sup>2</sup>, Mabit, L.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Grupo de Estudios Ambientales, IMASL-CONICET-UNSL, San Luis, Argentina

<sup>2</sup> Soil and Water Management and Crop Nutrition Laboratory, Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, International Atomic Energy Agency, Seibersdorf, Austria

<sup>3</sup> Nuclear Science and Instrumentation Laboratory, International Atomic Energy Agency, Seibersdorf, Austria

A mixing modelling approach (CSSIAR v2.00), using Energy Dispersive X Ray Fluorescence (EDXRF) and Total Organic Carbon (TOC) data as fingerprints for sediment sources and sinks, was applied for identifying critical hot spots of erosion in a typical Argentinian agro-ecosystem. The selected study site is the Estancia Grande catchment, covering 1235 hectares, which is located 23 km north east of San Luis (in the center of Argentina). The

studied catchment, which is characterized by highly erodible Haplic Kastanozem soils, is currently being used for agriculture (*crop rotation*), and livestock (*free grazing* and *feedlots*), and some fields are used for growing *nut trees* (walnuts and almonds) (Figure 1). Further *fallow land* is found in between the agriculture land and in the upper part of the catchment.

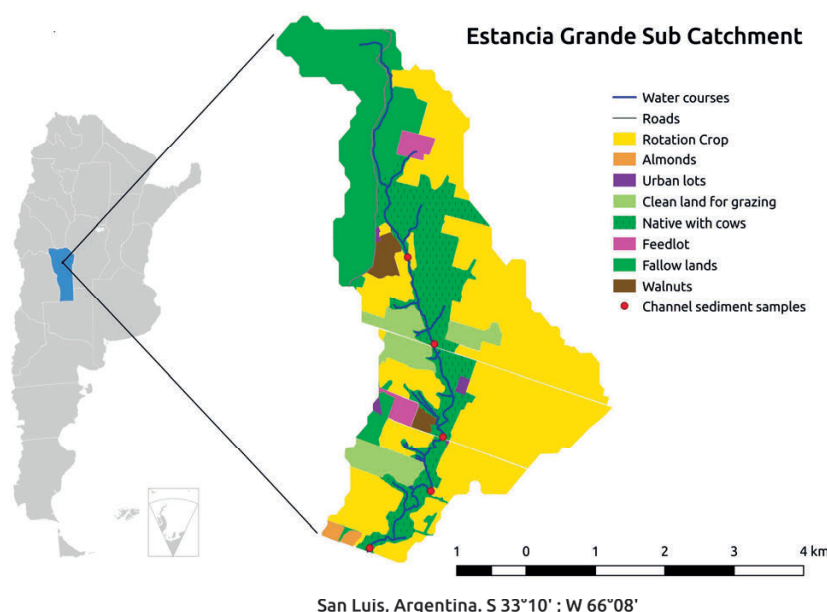


Figure 1. Landsue and location of sediment samples in the studied sub-catchment.



# Bibliografía

- Alewell, C., Birkholz, A., Meusburger, K., Schindler Wildhaber, Y., and Mabit, L. (2016). Quantitative sediment source attribution with compound-specific isotope analysis in a C3 plant-dominated catchment (central Switzerland). *Biogeosciences*, 13(5):1587–1596. [14](#), [94](#), [178](#)
- Arvidsson, J. (1998). Influence of soil texture and organic matter content on bulk density, air content, compression index and crop yield in field and laboratory compression experiments. *Soil and Tillage Research*, 49(1):159–170. [134](#)
- Blake, W. H., Ficken, K. J., Taylor, P., Russell, M. A., and Walling, D. E. (2012). Tracing crop-specific sediment sources in agricultural catchments. *Geomorphology*, 139–140:322–329. [12](#), [14](#), [17](#), [94](#)
- Bossew, P. and Kirchner, G. (2004). Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1: the convection–dispersion equation revisited. *Journal of Environmental Radioactivity*, 73(2):127–150. [79](#), [80](#), [146](#), [154](#)
- Boyd, T. J., Osburn, C. L., Johnson, K. J., Birgl, K. B., and Coffin, R. B. (2006). Compound-specific isotope analysis coupled with multivariate statistics to source-apportion hydrocarbon mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40(6):1916–1924. [13](#)
- Bravo-Linares, C., Schuller, P., Castillo, A., Ovando-Fuentealba, L., Muñoz-Arcos, E., Alarcón, O., de los Santos-Villalobos, S., Cardoso, R., Muniz, M., Meigikos dos Anjos, R., Bustamante-Ortega, R., and Dercon, G. (2018). First use of a compound-specific stable isotope (CSSI) technique to trace sediment transport in upland forest catchments of Chile. *Science of The Total Environment*, 618:1114–1124. [169](#)
- Bujan, A., Santanatoglia, O. J., Chagas, C., Massobrio, M., Castiglioni, M., Yañez, M.,

- Ciallella, H., and Fernandez, J. (2003). Soil erosion evaluation in a small basin through the use of  $^{137}\text{Cs}$  technique. *Soil and Tillage Research*, 69(1):127–137. [56](#)
- Bull, I. D., van Bergen, P. F., Bol, R., Brown, S., Gledhill, A. R., Gray, A. J., Harkness, D. D., Woodbury, S. E., and Evershed, R. P. (1999). Estimating the contribution of *Spartina anglica* biomass to salt-marsh sediments using compound specific stable carbon isotope measurements. *Organic Geochemistry*, 30(7):477–483. [13](#)
- Capitanelli, R. G., San Luis (Argentina : Province), and Ministerio de Cultura y Educación (1989). *Geografía de San Luis: el hombre y la tierra*. Gobierno de la Provincia de San Luis, Ministerio de Cultura y Educación, San Luis, Argentina. OCLC: 25713736. [117](#)
- Chikaraishi, Y. and Naraoka, H. (2003). Compound-specific  $\delta\text{D}$ – $\delta^{13}\text{C}$  analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry*, 63(3):361–371. [13](#)
- Chikaraishi, Y. and Naraoka, H. (2005).  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  identification of sources of lipid biomarkers in sediments of Lake Haruna (Japan). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(13):3285–3297. [13](#)
- Cobo, J. G., Dercon, G., Yekeye, T., Chapungu, L., Kadzere, C., Murwira, A., Delve, R., and Cadisch, G. (2010). Integration of mid-infrared spectroscopy and geostatistics in the assessment of soil spatial variability at landscape level. *Geoderma*, 158(3):398–411. [99](#)
- Collins, A. L. and Walling, D. E. (2002). Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of Hydrology*, 261(1–4):218–244. [90](#)
- Collins, A. L., Walling, D. E., and Leeks, G. J. L. (1996). Composite fingerprinting of the spatial source of fluvial suspended sediment : a case study of the Exe and Severn river basins, United Kingdom. *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 2(2):41–53. [82](#)
- Collins, A. L., Walling, D. E., and Leeks, G. J. L. (1998). Use of composite fingerprints to determine the provenance of the contemporary suspended sediment load transported by rivers. *Earth Surface Processes and Landforms*, 23(1):31–52. [11](#), [82](#)

- Correchel, V., Bacchi, O. O. S., Reichardt, K., and De Maria, I. C. (2005). Random and systematic spatial variability of  $^{137}\text{Cs}$  inventories at reference sites in South-Central Brazil. *Scientia Agricola*, 62(2):173–178. [56](#)
- Cutshall, N. H., Larsen, I. L., and Olsen, C. R. (1983). Direct analysis of  $^{210}\text{Pb}$  in sediment samples: Self-absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 206(1):309–312. [39](#)
- de los Santos-Villalobos, S., Bravo-Linares, C., Meigikos, d. A. R., Cardoso, R., Gibbs, M., Swales, A., Mabit, L., and Dercon, G. (2017). The CSSIAR v.1.00 Software: A new tool based on SIAR to assess soil redistribution using Compound Specific Stable Isotopes. *SoftwareX*, 6:13–18. [106](#), [164](#)
- de Rosas, J. P., Esquivel, A. D., Martinez Heimann, D., Negri, A. E., Lohaiza, F., Valladares, D. L., Zavala, A. I., Huck, H., and Juri Ayub, J. (2018). Using beryllium-7 to evaluate soil erosion processes in agricultural lands in semiarid regions of Central Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 77(16):587. [71](#)
- Demyan, M. S., Rasche, F., Schütt, M., Smirnova, N., Schulz, E., and Cadisch, G. (2013). Combining a coupled FTIR-EGA system and in situ DRIFTS for studying soil organic matter in arable soils. *Biogeosciences*, 10(5):2897. [99](#)
- Demyan, M. S., Rasche, F., Schulz, E., Breulmann, M., Müller, T., and Cadisch, G. (2012). Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem. *European Journal of Soil Science*, 63(2):189–199. [99](#)
- Edmeades, D. C. (2003). The long-term effects of manures and fertilisers on soil productivity and quality: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 66(2):165–180. [164](#)
- FAO (2018). Conservación de suelos y aguas en América Latina y el Caribe | Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe | Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. [9](#)
- Feely, H. W., Larsen, R. J., and Sanderson, C. G. (1989). Factors that cause seasonal variations in beryllium-7 concentrations in surface air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 9(3):223–249. [70](#)



- Fryirs, K. and Gore, D. (2013). Sediment tracing in the upper Hunter catchment using elemental and mineralogical compositions: Implications for catchment-scale suspended sediment (dis)connectivity and management. *Geomorphology*, 193:112–121. [83](#)
- Garcia, A. (1998). Global distribution of <sup>137</sup>Cs inputs for soil erosion and sedimentation studies. Technical report. [66](#)
- Gee, G. W. and Or, D. (2002). Particle-size analysis. In *Methods of soil analysis. Part 4. Physical Methods*, Series No. 5, SSSA, pages 255–293. Madison, WI, j.h. dane and g.c. topp (ed.) edition. [131](#)
- Gibbs, M. (2008). Identifying Source Soils in Contemporary Estuarine Sediments: A New Compound-Specific Isotope Method. *Estuaries and Coasts*, 31(2):344–359. [13](#), [14](#), [94](#), [102](#), [175](#), [178](#)
- Gibbs, M. (2014). Protocols on the use of the CSSI Technique to identify and apportion soil sources from land use. *Prepared for Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture CRP Number D1.20.11*. [102](#), [175](#), [178](#)
- Gilmore, G. (2011). *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. John Wiley & Sons. Google-Books-ID: S0Dy4hjkmmMC. [35](#)
- Gilmore, G. and Hemingway, J. D. (1995). *Practical Gamma-Ray Spectrometry*. Wiley, 1st. edition edition. [21](#), [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [26](#), [27](#), [29](#), [30](#), [31](#), [32](#)
- González Díaz, E. and Fauqué, L. (1981). Geomorfología. In *Geología y Recursos Naturales de la Provincia de San Luis, Relatorio 8 Congreso Geológico Argentino*, pages 193–236. [111](#), [112](#), [113](#), [114](#)
- Handl, J., Sachse, R., Jakob, D., Michel, R., Evangelista, H., Gonçalves, A. C., and De Freitas, A. C. (2008). Accumulation of <sup>137</sup>Cs in Brazilian soils and its transfer to plants under different climatic conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(2):271–287. [56](#)
- Hardy, F., Bariteau, L., Lorrain, S., Thériault, I., Gagnon, G., Messier, D., and Rougerie, J. F. (2010). Geochemical tracing and spatial evolution of the sediment bed load of the Romaine River, Québec, Canada. *CATENA*, 81(1):66–76. [12](#), [82](#)

- He, Q. and Walling, D. E. (1996). Interpreting particle size effects in the adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  and unsupported  $^{210}\text{Pb}$  by mineral soils and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity*, 30(2):117–137. [65](#), [66](#)
- He, Q. and Walling, D. E. (1997). The distribution of fallout  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in undisturbed and cultivated soils. *Applied radiation and isotopes*, 48(5):677–690. [78](#), [80](#), [154](#)
- IAEA (2014). Guidelines for Using Fallout Radionuclides to Assess Erosion and Effectiveness of Soil Conservation Strategies. [59](#), [71](#), [72](#), [74](#)
- IAEA (2014). Proficiency Test IAEA-TEL/SWMCN-2013-01. Technical report. [138](#)
- Ibekwe, A. M. and Kennedy, A. C. (1999). Fatty acid methyl ester (FAME) profiles as a tool to investigate community structure of two agricultural soils. *Plant and Soil*, 206(2):151–161. [13](#)
- INTA (2011). Actualización Técnica Nro 58 Siembra Directa. Actualización técnica 58, Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Presidencia de la Nación, Argentina. [148](#)
- Ivkovic, K., Kingham, R., Lawrence, C., Chartres, C., Mullen, I., Johnston, R., Please, P., Prestov, I., and et al. (2000). Evaluacion de Posibilidades Físicas y Económicas de Riego con Aguas Subterráneas en la Provincia de San Luis. Informe correspondiente a la Fase 1 del Proyecto. Los Recursos Hidrológicos Subterráneos de La Provincia de San Luis. Un Proyecto de Cooperación Técnica Argentino-Australiano. Informe No.6. Realizado para la Provincia de San Luis conforme al proyecto de cooperación técnica sobre los recursos hidrológicos subterráneos de San Luis por el Australian Bureau of Rural Sciences y SEGEMAR. Technical report, Bureau of Rural Sciences Agriculture, Fisheries and Forestry Australia. [120](#), [121](#)
- Jackson, A. P. a. A. (2013). *siar: Stable Isotope Analysis in R*. [106](#)
- Jodłowski, P., Wachniew, P., and Nguyen Dinh, C. (2014). Monte Carlo validation of the self-attenuation correction determination with the Cutshall transmission method in  $^{210}\text{Pb}$  measurements by gamma-spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 87(Supplement C):387–389. [39](#)
- Jones, C. A. (1983). Effect of Soil Texture on Critical Bulk Densities for Root Growth 1. *Soil Science Society of America Journal*, 47(6):1208–1211. [134](#)

- Juri Ayub, J., Lohaiza, F., Velasco, H., Rizzotto, M., Di Gregorio, D., and Huck, H. (2012). Assessment of  $^{7}\text{Be}$  content in precipitation in a South American semi-arid environment. *Science of The Total Environment*, 441:111–116. [71](#)
- Juri Ayub, J., Rizzotto, M., Toso, J., and Velasco, H. (2007).  $^{137}\text{Cs}$  deposition and vertical migration in soils from Argentina. In *Proceedings of international conference on environmental radioactivity: from measurements and assessments to regulation*, pages 23–27. [56](#), [145](#)
- Juri Ayub, J., Velasco, R. H., Rizzotto, M., Quintana, E., and Aguiar, J. (2008).  $^{40}\text{K}$ ,  $^{115}\text{Cs}$  and  $^{226}\text{Ra}$  Soil and Plant Content in Seminatural Grasslands of Central Argentina. *AIP Conference Proceedings*, 1034(1):273–276. [56](#)
- Kennedy, A. C. (1998). Determination of the source of a soil sample. U.S. Classification 436/31, 436/94, 436/25, 436/71; International Classification G01V9/00; Cooperative Classification Y10T436/143333, G01V9/007; European Classification G01V9/00C. [13](#)
- Kikuchi, S., Sakurai, H., Gunji, S., and Tokanai, F. (2009). Temporal variation of  $^{7}\text{Be}$  concentrations in atmosphere for 8y from 2000 at Yamagata, Japan: solar influence on the  $^{7}\text{Be}$  time series. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(6):515–521. [70](#)
- Kirchner, G., Strebl, F., Bossew, P., Ehlken, S., and Gerzabek, M. H. (2009). Vertical migration of radionuclides in undisturbed grassland soils. *Journal of environmental radioactivity*, 100(9):716–720. [145](#)
- Lal, R. (2001). Soil degradation by erosion. *Land Degradation & Development*, 12(6):519–539. [58](#)
- Liang, C., Fujinuma, R., and Balser, T. C. (2008). Comparing PLFA and amino sugars for microbial analysis in an Upper Michigan old growth forest. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(8):2063–2065. [13](#)
- Little, D. and Bolger, T. (1995). The Effects of Contrasting Land Uses on Soil Properties and Animal Communities in Brown Earth Soils. *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy*, 95B(3):183–193. [164](#)
- Livens, F. R. and Baxter, M. S. (1988). Chemical associations of artificial radionuclides in Cumbrian soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 7(1):75–86. [65](#)

- Lohaiza, F., Velasco, H., Ayub, J. J., Rizzotto, M., Di Gregorio, D. E., Huck, H., and Valladares, D. L. (2014). Annual variation of  $^{7}\text{Be}$  soil inventory in a semiarid region of central Argentina. *Journal of environmental radioactivity*, 130:72–77. [71](#)
- Mabit, L., Benmansour, M., and Walling, D. E. (2008). Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{7}\text{Be}$  for assessing soil erosion and sedimentation. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(12):1799–1807. [69](#)
- Mabit, L., Bernard, C., and Laverdière, M. R. (2007). Assessment of erosion in the Boyer River watershed (Canada) using a GIS oriented sampling strategy and  $^{137}\text{Cs}$  measurements. *CATENA*, 71(2):242–249. [66](#)
- Maeder, M. and Neuhold, Y.-M. (2007). *Practical data analysis in chemistry*, volume 26. Elsevier. [102](#)
- Malley, D. F., Martin, P. D., and Ben-Dor, E. (2004). Application in Analysis of Soils. In *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*, Agronomy Monograph 44, pages 729–784. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America. [173](#)
- Marguá, E., Hidalgo, M., and Queralt Mitjans, I. (2007). XRF spectrometry for trace element analysis of vegetation samples. [87](#)
- Melquiades, F. L., Andreoni, L. F. S., and Thomaz, E. L. (2013). Discrimination of land-use types in a catchment by energy dispersive X-ray fluorescence and principal component analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 77:27–31. [83](#)
- Montes, M. L., Silva, L. M. S., Sá, C. S. A., Runco, J., Taylor, M. A., and Desimoni, J. (2013). Inventories and concentration profiles of  $^{137}\text{Cs}$  in undisturbed soils in the northeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Radioactivity*, 116:133–140. [56](#), [57](#)
- Motha, J. A., Wallbrink, P. J., Hairsine, P. B., and Grayson, R. B. (2003). Determining the sources of suspended sediment in a forested catchment in southeastern Australia. *Water Resources Research*, 39(3). [169](#)
- Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1996). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In *J. M. Bigham et al. (ed.) Soil Science Society of America and American Society of Agronomy. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods-SSSA Book Series no. 5.*, pages 1001–1006. Madison, WI. [131](#)

- Ojeda, G. E. (2005). *Estudio geológico-geomorfológico del sector pedemontano austral de la Sierra de San Luis y su aplicación a la determinación del riesgo erosivo San Luis, Argentina*. Doctoral thesis, UNSL, San Luis. [61](#), [64](#)
- Olley, J. and Caitcheon, G. (2000). Major element chemistry of sediments from the Darling–Barwon river and its tributaries: implications for sediment and phosphorus sources. *Hydrological Processes*, 14(7):1159–1175. [12](#)
- Ortiz Suarez, A., Morosini, A. F., Enriquez, E., Muñoz, L., Carugno Duran, A., and Ramos, G. (2014). Rocas de Basamento de las Sierras de San Luis - Guía de Campo. [109](#)
- Ortiz Suárez, A., Morosini, A., and Carugno Durán, A. (2014). Ortogneises granodioríticos y tonalíticos del Complejo Metamorfico Pringles, San Luis. Córdoba, Argentina. [110](#)
- Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S., and Jackson, A. L. (2010). Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with Too Much Variation. *PLOS ONE*, 5(3):e9672. [106](#)
- Peña Zubiarte, C. A., d’Hiriart, A., Aguirre, E. R., Demmi, M. A., Elizondo, Juan, E., García, S. M., Marchi, A. A., and Pascuarelli, A. P. (2006). *Carta de suelos de la República Argentina hoja San Luis Provincia de San Luis*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria y Gobierno de la Provincia de San Luis, Argentina. [61](#), [122](#), [124](#), [125](#), [126](#), [127](#)
- Pegoyev, A. N. and Fridman, S. D. (1978). Vertical profiles of cesium-137 in soils. *Soviet Soil Science*, 10(4):468–472. [78](#)
- Pennock, D. J. (2000). Suitability of <sup>137</sup>Cs Redistribution as an Indicator of Soil Quality. *Acta geológica hispánica*, 35(3):213–217. [143](#)
- Peruzzo, P. J., Porta, A. A., and Ronco, A. E. (2008). Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. *Environmental Pollution*, 156(1):61–66. [164](#)
- Phillips, D. L. and Gregg, J. W. (2003). Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia*, 136(2):261–269. [105](#), [164](#)
- Porto, P., Walling, D. E., and Callegari, G. (2013). Using <sup>137</sup>Cs and <sup>210</sup>Pb measurements to investigate the sediment budget of a small forested catchment in southern Italy. *Hydrological Processes*, 27(6):795–806. [68](#)

- Porto, P., Walling, D. E., and Ferro, V. (2001). Validating the use of caesium-137 measurements to estimate soil erosion rates in a small drainage basin in Calabria, Southern Italy. *Journal of Hydrology*, 248(1-4):93–108. [65](#)
- Porto, P., Walling, D. E., Ferro, V., and Di Stefano, C. (2003). Validating erosion rate estimates provided by caesium-137 measurements for two small forested catchments in Calabria, southern Italy. *Land degradation & development*, 14(4):389–408. [65](#)
- Price, K. R. (1991). The depth distribution of  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{239,240}\text{Pu}$  in soil profile samples. *Radiochimica Acta*, 54(3):145–148. [68](#)
- R Core Team (2014). R: A Language and Environment for Statistical Computing. [106](#)
- Reynolds, W. D., Gillham, R. W., and Cherry, J. A. (1982). Evaluation of distribution coefficients for the prediction of strontium and cesium migration in a uniform sand. *Canadian Geotechnical Journal*, 19(1):92–103. [78](#)
- Roeber, C., Raabe, N., Luebke, K., Ligges, U., Szepannek, G., and Zentgraf, M. (2014). klaR: Classification and visualization. [91](#)
- Roger, A., Libohova, Z., Rossier, N., Joost, S., Maltas, A., Frossard, E., and Sinaj, S. (2014). Spatial variability of soil phosphorus in the Fribourg canton, Switzerland. *Geoderma*, 217-218:26–36. [164](#)
- Sanders, C. J., Santos, I. R., Patchineelam, S. R., Schaefer, C., and Silva-Filho, E. V. (2010). Recent  $^{137}\text{Cs}$  deposition in sediments of Admiralty Bay, Antarctica. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(5):421–424. [66](#)
- Sato, A. M., González, P. D., and Llambías, E. J. (2003). Evolución del orógeno Famatiniano en la Sierra de San Luis: magmatismo de arco, deformación y metamorfismo de bajo a alto grado. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58(4):487–504. [109](#)
- Schuller, P., Bunzl, K., Voigt, G., Ellies, A., and Castillo, A. (2004). Global fallout  $^{137}\text{Cs}$  accumulation and vertical migration in selected soils from South Patagonia. *Journal of environmental radioactivity*, 71(1):43–60. [56](#)
- Schuller, P., Ellies, A., and Kirchner, G. (1997). Vertical migration of fallout  $^{137}\text{Cs}$  in agricultural soils from Southern Chile. *Science of the Total Environment*, 193(3):197–205. [56](#)

- Sharpley, A. and Moyer, B. (2000). Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Journal of environmental quality*, 29(5):1462–1469. [164](#)
- Sims, J. P., Stuart-Smith, P. G., Lyons, P., and Skirrow, R. G. (1997). Report on 1:250.000 scale geological and metallogenic maps Sierra de San Luis and Comechingones, Provinces of San Luis and Córdoba. *Geoscientific Mapping of the Sierras Pampeanas Argentine-Australian, Cooperative Project. Australian Geological Survey Organization, Instituto de Recursos Geológicos-Mineros, Subsecretaría de Minería, Buenos Aires*. [109](#)
- Smith, H. G. and Blake, W. H. (2014). Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections. *Geomorphology*, 204:177–191. [12](#), [17](#)
- Staff, S. S. (1999). *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436., 2nd edition edition. [128](#)
- Sutherland, R. A. (1996). Caesium-137 soil sampling and inventory variability in reference locations: A literature survey. *Hydrological Processes*, 10(1):43–53. [74](#)
- Tognelli, G., Strasser, E., Cortínez, V., Morla, P., and Fernández, J. (1997). Eutrofización del dique cruz de Piedra, San Luis, Argentina. In *Memorias del I congreso latinoamericano de Sedimentología. Sos. Venezolana de Geól. Tomo I.*, pages 299–307. [63](#)
- Tolosa, I., Vescovali, I., LeBlond, N., Marty, J.-C., de Mora, S., and Prieur, L. (2004). Distribution of pigments and fatty acid biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (SW Mediterranean Sea). *Marine Chemistry*, 88(3):103–125. [13](#)
- Torres Astorga, R., de los Santos-Villalobos, S., Velasco, H., Domínguez-Quinteros, O., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Diawara, Y., Dercon, G., and Mabit, L. (2018). Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion. *Environmental Science and Pollution Research*. [163](#), [167](#), [174](#)
- Torres Astorga, R., Velasco, H., Resch, C., Gruber, R., Padilla, R., Dercon, G., and Mabit, L. (2019). Tracing sediment sources in an agriculture and livestock catchment of

- Argentina through the use of geochemical fingerprints. *Soil Newsletter. FAO-IAEA*, 42N.2:24–27. [171](#)
- Toso, J. P. and Velasco, R. H. (2001). Describing the observed vertical transport of radio-cesium in specific soils with three time-dependent models. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53(2):133–144. [154](#)
- Towett, E. K., Shepherd, K. D., Sila, A., Aynekulu, E., and Cadisch, G. (2015). Mid-infrared and total x-ray fluorescence spectroscopy complementarity for assessment of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 79(5):1375–1385. [99](#)
- UNSCEAR (2008). *Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: Fifty-sixth Session (10-18 July 2008)*. United Nations Publications. Google-Books-ID: IN5o37NwtwMC. [57](#)
- Upadhayay, H. R., Bodé, S., Griepentrog, M., Bajracharya, R. M., Blake, W., Cornelis, W., and Boeckx, P. (2018). Isotope mixing models require individual isotopic tracer content for correct quantification of sediment source contributions. *Hydrological Processes*, 32(7):981–989. [178](#)
- Velasco, H., Torres Astorga, R., Joseph, D., Antoine, J. S., Mabit, L., Toloza, A., Dercon, G., and Walling, D. E. (2018). Adapting the Caesium-137 technique to document soil redistribution rates associated with traditional cultivation practices in Haiti. *Journal of environmental radioactivity*, 183:7–16. [153](#), [156](#), [157](#), [158](#), [160](#)
- Viscarra Rossel, R. A. and Lark, R. M. (2009). Improved analysis and modelling of soil diffuse reflectance spectra using wavelets. *European Journal of Soil Science*, 60(3):453–464. [99](#)
- Viscarra Rossel, R. A., Walvoort, D. J. J., McBratney, A. B., Janik, L. J., and Skjemstad, J. O. (2006). Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131(1–2):59–75. [99](#)
- Wallbrink, P. J. and Murray, A. S. (1996a). Determining soil loss using the inventory ratio of excess lead-210 to cesium-137. *Soil Science Society of America Journal*, 60(4):1201–1208. [68](#)



- Wallbrink, P. J. and Murray, A. S. (1996b). Distribution and Variability of  $^{7}\text{Be}$  in Soils Under Different Surface Cover Conditions and its Potential for Describing Soil Redistribution Processes. *Water Resources Research*, 32(2):467–476. [17](#)
- Walling, D. (1983). The sediment delivery problem. *Journal of Hydrology*, 65(1-3):209–237. [59](#)
- Walling, D. E. (1998). Use of  $^{137}\text{Cs}$  and other fallout radionuclides in soil erosion investigations: progress, problems and prospects. *Use of  $^{137}\text{Cs}$  in the Study of Soil Erosion and Sedimentation*, 3962. [63](#)
- Walling, D. E. (2000). Recent advances in the use of environmental radionuclides in soil erosion investigations. Technical report. [63](#)
- Walling, D. E. (2005). Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Science of The Total Environment*, 344(1–3):159–184. [59](#)
- Walling, D. E. and He, Q. (1999). Improved Models for Estimating Soil Erosion Rates from Cesium-137 Measurements. *Journal of Environmental Quality*, 28(2):611–622. [155](#)
- Walling, D. E., He, Q., and Appleby, P. G. (2002). Conversion Models for Use in Soil-Erosion, Soil-Redistribution and Sedimentation Investigations. In Zapata, F., editor, *Handbook for the Assessment of Soil Erosion and Sedimentation Using Environmental Radionuclides*, pages 111–164. Springer Netherlands, Dordrecht. [80](#), [154](#), [155](#)
- Walling, D. E., He, Q., and Zhang, Y. (2014). Conversion Models And Related Software. In *Guidelines for Using Fallout Radionuclides to Assess Erosion and Effectiveness of Soil Conservation Strategies. IAEA-TECDOC-1741*, pages 125–148. International Atomic Energy Agency Publication. [75](#), [155](#)
- Walling, D. E. and Quine, T. A. (1990). Calibration of caesium-137 measurements to provide quantitative erosion rate data. *Land Degradation & Development*, 2(3):161–175. [77](#)
- Walling, D. E., Zhang, Y., and He, Q. (2011). Models for deriving estimates of erosion and deposition rates from fallout radionuclide (caesium-137, excess lead-210, and beryllium-7) measurements and the development of user friendly software for model implementation. *Impact of soil conservation measures on erosion control and soil quality. IAEA-TECDOC-1665*, pages 11–33. [143](#), [153](#), [155](#)

- Wang, X.-C., Sun, M.-Y., and Li, A.-C. (2008). Contrasting chemical and isotopic compositions of organic matter in Changjiang (Yangtze River) estuarine and East China Sea shelf sediments. *Journal of Oceanography*, 64(2):311–321. [13](#)
- West, J. B., Bowen, G. J., Cerling, T. E., and Ehleringer, J. R. (2006). Stable isotopes as one of nature’s ecological recorders. *Trends in Ecology & Evolution*, 21(7):408–414. [13](#)
- Whalen, J. K., Chang, C., Clayton, G. W., and Carefoot, J. P. (2000). Cattle Manure Amendments Can Increase the pH of Acid Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64(3):962–966. [164](#)
- Zapata, F. (2002). *Handbook for the Assessment of Soil Erosion and Sedimentation* | F. Zapata | Springer. [17](#), [63](#), [69](#), [71](#), [77](#), [151](#), [154](#)
- Zapata, F. (2003). The use of environmental radionuclides as tracers in soil erosion and sedimentation investigations: recent advances and future developments. *Soil and Tillage Research*, 69(1–2):3–13. [17](#)
- Zapata, F. (2007). *Handbook for the Assessment of Soil Erosion and Sedimentation Using Environmental Radionuclides*. Springer Science & Business Media. Google-Books-ID: sZHxBwAAQBAJ. [55](#), [59](#)
- Zhang, X., Zhang, Y., Wen, A., and Feng, M. (2003). Assessment of soil losses on cultivated land by using the <sup>137</sup>Cs technique in the Upper Yangtze River Basin of China. *Soil and Tillage Research*, 69(1):99–106. [66](#)
- Zhang, X. B., Higgitt, D. L., and Walling, D. E. X. L. o. L. a. Q. G. (1990). A preliminary assessment of the potential for using caesium-137 to estimate rates of soil erosion in the Loess Plateau of China. *Hydrological Sciences Journal (United Kingdom)*. [77](#)